

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 5 日
Date of Application:

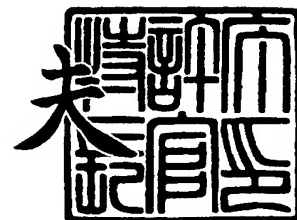
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 5 4 7 4 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 5 4 7 4 2]

出 願 人 コニカミノルタエムジー株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 2 3 1 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 DKT2701161
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41J 2/01
B05D 5/04
C09D 11/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンタ
ー株式会社内
【氏名】 大久保 公彦

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンタ
ー株式会社内
【氏名】 西関 雅人

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンタ
ー株式会社内
【氏名】 三浦 紀生

【特許出願人】
【識別番号】 303000420
【氏名又は名称】 コニカミノルタエムジー株式会社
【代表者】 河浦 照男

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 201571
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

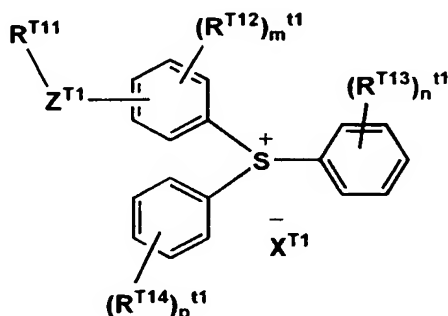
【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

エポキシ化合物及び下記一般式 (T-1) で表されるトリアリールスルホニウム塩化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化組成物。

【化 1】

一般式(T-1)



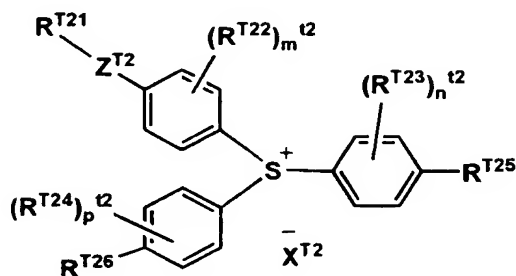
(式中、 R^{T11} 、 R^{T12} はアルキル基または芳香族基を表し、 Z^{T1} は酸素原子または硫黄原子を表し、 R^{T13} 、 R^{T14} は各々アルキル基、芳香族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、 m^{t1} は0～4の整数を表し、 n^{t1} 及び p^{t1} は各々1～5の整数を表し、 X^{T1} は対アニオンを表す。)

【請求項 2】

一般式 (T-1) で表されるトリアリールスルホニウム塩化合物が、下記一般式 (T-2) で表されることを特徴とする請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【化 2】

一般式(T-2)



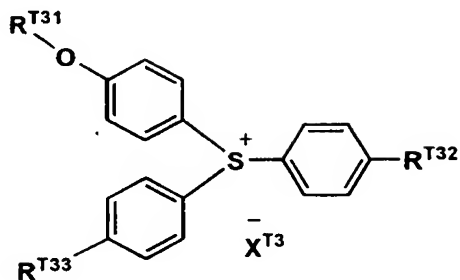
(式中、 R^{T21} 、 R^{T22} 、 R^{T23} 、 R^{T24} は各々アルキル基または芳香族基を表し、 Z^{T2} は酸素原子または硫黄原子を表し、 R^{T25} 、 R^{T26} は各々アルキル基、フッ化炭化水素基、芳香族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、 m^{t2} 、 n^{t2} 及び p^{t2} は各々0～4の整数を表し、 X^{T2} は対アニオンを表す。)

【請求項 3】

一般式 (T-2) で表されるトリアリールスルホニウム塩化合物が、下記一般式 (T-3) で表されることを特徴とする請求項 2 記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【化 3】

一般式(T-3)



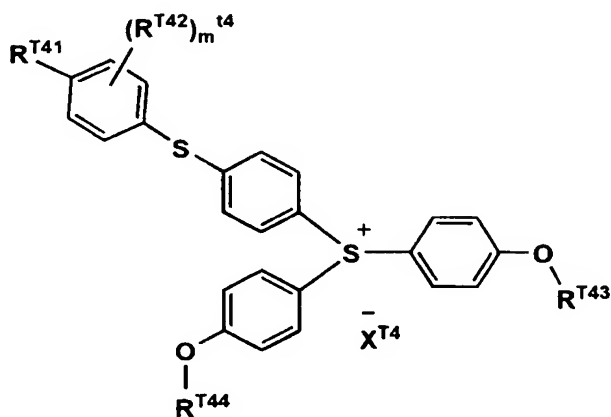
(式中、 R^{T31} は炭素数1～10のアルキル基を表し、 R^{T32} 、 R^{T33} は各々炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシ基を表し、 X^{T3} は対アニオンを表す。)

【請求項 4】

一般式(T-2)で表されるトリアリールスルホニウム塩化合物が、下記一般式(T-4)で表されることを特徴とする請求項2記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【化 4】

一般式(T-4)



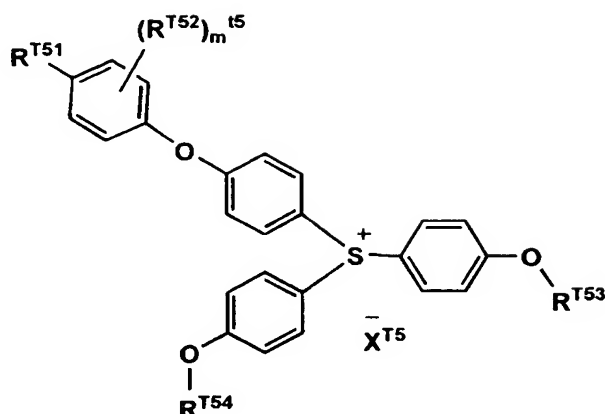
(式中、 R^{T41} は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、 R^{T42} は置換基を表し、 m^{T4} は0～4の整数を表し、 R^{T43} 、 R^{T44} は各々炭素数1～10のアルキル基を表し、 X^{T4} は対アニオンを表す。)

【請求項 5】

一般式(T-2)で表されるトリアリールスルホニウム塩化合物が、下記一般式(T-5)で表されることを特徴とする請求項2記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【化5】

一般式(T-5)



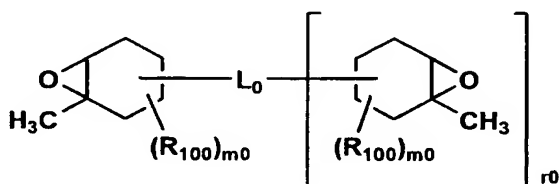
(式中、 R^{T51} は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、 R^{T52} は置換基を表し、 m^{t5} は0～4の整数を表し、 R^{T53} 、 R^{T54} は各々炭素数1～10のアルキル基を表し、 X^{T5} は対アニオンを表す。)

【請求項6】

エポキシ化合物が下記一般式(A)で表される脂環式エポキシ化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【化6】

一般式(A)



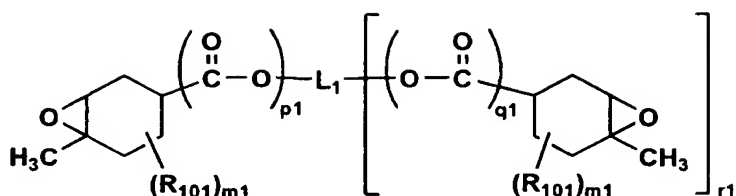
(式中、 R_{100} は置換基を表し、 m_0 は0～2の整数を表す。 r_0 は1～3の整数を表す。 L_0 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15の $r_0 + 1$ 価の連結基または単結合を表す。)

【請求項7】

エポキシ化合物が下記一般式(1)～(6)で表される脂環式エポキシ化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【化7】

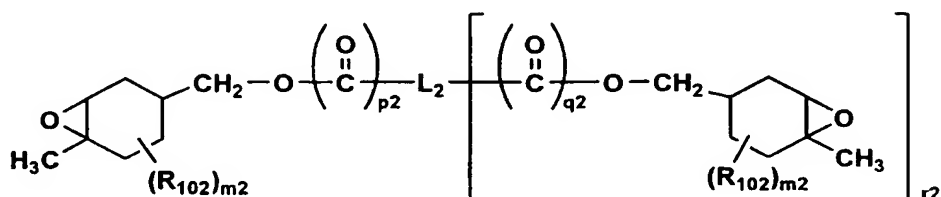
一般式(1)



(式中、 R_{101} は置換基を表し、 m_1 は0～2の整数を表す。 p_1 、 q_1 はそれぞれ0または1を表す。 r_1 は1～3の整数を表す。 L_1 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15の $r_1 + 1$ 個の連結基または単結合を表す。)

【化8】

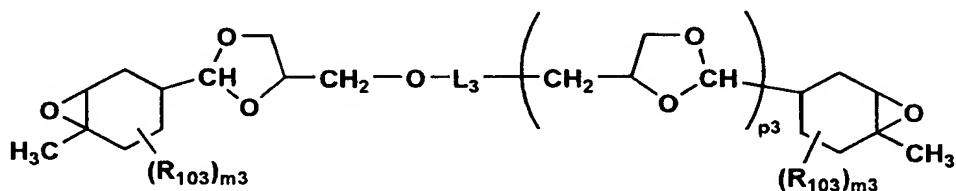
一般式(2)



(式中、 R_{102} は置換基を表し、 m_2 は0～2の整数を表す。 p_2 、 q_2 はそれぞれ0または1を表す。 r_2 は1～3の整数を表す。 L_2 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15の $r_2 + 1$ 個の連結基または単結合を表す。)

【化9】

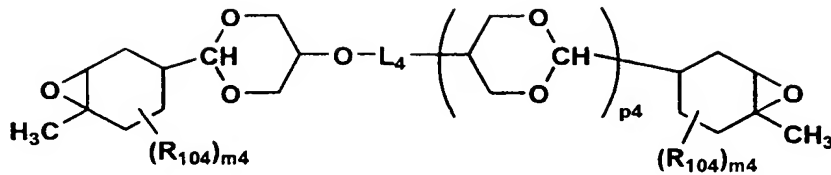
一般式(3)



(式中、 R_{103} は置換基を表し、 m_3 は0～2の整数を表す。 p_3 は0または1を表す。 L_3 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～8の2個の連結基または単結合を表す。)

【化10】

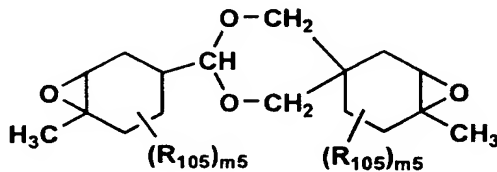
一般式(4)



(式中、 R_{104} は置換基を表し、 m_4 は0～2の整数を表す。 p_4 は0または1を表す。 L_4 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～8の2価の連結基または単結合を表す。)

【化11】

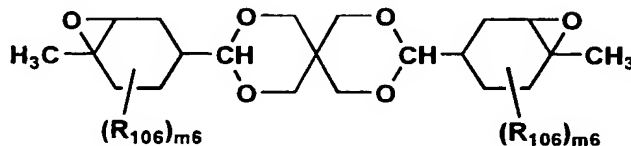
一般式(5)



(式中、 R_{105} は置換基を表し、 m_5 は1または2を表す。)

【化12】

一般式(6)



(式中、 R_{106} は置換基を表し、 m_6 は0～2の整数を表す。)

【請求項8】

オキセタン化合物を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【請求項9】

活性エネルギー線が紫外線であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項11】

請求項10記載のインクジェット用インクを、選択的にインク滴の吐出制御可能な少なくとも1つのノズルを有する記録ヘッドで、記録材料上に該インク滴を吐出し、該インク滴が着弾した後、活性エネルギー線を照射することによりインクを硬化させることを特徴と

する画像形成方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性エネルギー線硬化組成物、インクジェット用インク及び画像形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のトリアリールスルホニウム塩を含有する活性エネルギー線硬化組成物、これを用いたインクジェット用インク及び画像形成方法に関し、詳しくは、特定のトリアリールスルホニウム塩を含有する活性エネルギー線硬化組成物を用い、反応性が高く高画質な画像を得ることのできる光硬化型のインクジェット用インク及び画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、インクジェット記録方式は簡便・安価に画像を作成できるため、写真、各種印刷、マーキング、カラーフィルター等の特殊印刷等、さまざまな印刷分野に応用されてきている。特に、微細等ットを出射、制御する記録装置や、色再現域、耐久性、出射適性等を改善したインク及びインクの吸収性、色材の発色性、表面光沢等を飛躍的に向上させた専用紙を用い、銀塩写真に匹敵する画質を得ることも可能となっている。今日のインクジェット記録方式の画質向上は、記録装置、インク、専用紙の全てが揃って初めて達成されている。

【0003】

しかしながら、専用紙を必要とするインクジェットシステムは、記録媒体が制限されること、記録媒体のコストアップが問題となる。そこで、専用紙と異なる被転写媒体へインクジェット方式により記録する試みが多数なされている。具体的には、室温で固形のワックスインクを用いる相変化インクジェット方式、速乾性の有機溶剤を主体としたインクを用いる溶剤系インクジェット方式や、記録後紫外線（UV）光により架橋させるUVインクジェット方式等である。

【0004】

中でも、UVインクジェット方式は、溶剤系インクジェット方式に比べ比較的低臭気であり、速乾性、インク吸収性のない記録媒体への記録ができる点で近年注目されつつあり、例えば、特許文献1、2において、紫外線硬化型インクジェット用インクが開示されている。

【0005】

一般的には、紫外線硬化型のインクとしては、ラジカル重合型インクのものがよく知られ、実用化されている。一方、カチオン重合型のインクは、ラジカル重合型インクに見られるような酸素による重合阻害がなく、低照度の光源を用いることができること、アクリルモノマーが持つ臭気もないこと、素材が低刺激性であること等有利な点があるが、未だ実用化に至っていない。

【0006】

その一因としては、高湿下で著しく感度低下する性質、温度により感度が依存する性質が挙げられる。環境依存性のあるインクは、その画質が環境に依存するという本質的な課題を有する。またカチオン重合型インクに主に用いられるトリアリールスルホニウム塩型光酸発生剤の中には、ベンゼン等の有害物質を放出するものもあり、作業環境面からも課題を有していた。

【特許文献1】 特開平6-200204号公報

【特許文献2】 特表2000-504778号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、ベンゼン等の有害物質の発生のない活性エネルギー線硬化組成物と、これを用いた低照度の光源でも環境湿度の影響を受けずにインク硬化性、基材密着性に優れ、滲みのない高品位、高画質な画像が得

られるインクジェット用インク及びこのインクジェット用インクを用いた画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

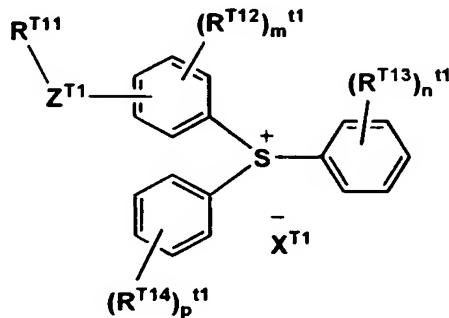
(請求項1)

エポキシ化合物及び下記一般式(T-1)で表されるトリアリールスルホニウム塩化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化組成物。

【0009】

【化1】

一般式(T-1)



【0010】

(式中、 R^{T11} 、 R^{T12} はアルキル基または芳香族基を表し、 Z^{T1} は酸素原子または硫黄原子を表し、 R^{T13} 、 R^{T14} は各々アルキル基、芳香族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、 m^{t1} は0～4の整数を表し、 n^{t1} 及び p^{t1} は各々1～5の整数を表し、 X^{T1} は対アニオンを表す。)

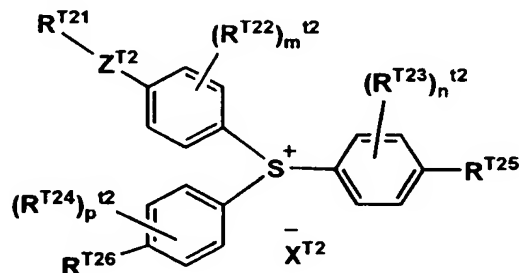
(請求項2)

一般式(T-1)で表されるトリアリールスルホニウム塩化合物が、下記一般式(T-2)で表されることを特徴とする請求項1記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【0011】

【化2】

一般式(T-2)



【0012】

(式中、 R^{T21} 、 R^{T22} 、 R^{T23} 、 R^{T24} は各々アルキル基または芳香族基を表し、 Z^{T2} は酸素原子または硫黄原子を表し、 R^{T25} 、 R^{T26} は各々アルキル基、フッ化炭化水素基、芳香族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、 m^{t2} 、 n^{t2} 及び p^{t2} は各々0～4の整数を表し、 X^{T2} は対アニオンを表す。)

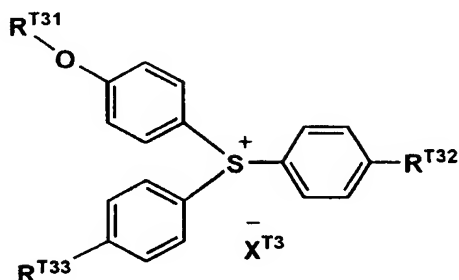
(請求項 3)

一般式 (T-2) で表されるトリアリールスルホニウム塩化合物が、下記一般式 (T-3) で表されることを特徴とする請求項 2 記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【0013】

【化 3】

一般式(T-3)



【0014】

(式中、 R^{T31} は炭素数 1～10 のアルキル基を表し、 R^{T32} 、 R^{T33} は各々炭素数 1～10 のアルキル基または炭素数 1～10 のアルコキシ基を表し、 X^{T3} は対アニオンを表す。)

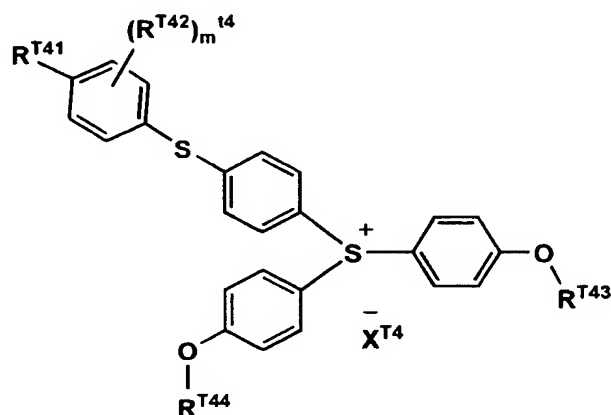
(請求項 4)

一般式 (T-2) で表されるトリアリールスルホニウム塩化合物が、下記一般式 (T-4) で表されることを特徴とする請求項 2 記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【0015】

【化 4】

一般式(T-4)



【0016】

(式中、 R^{T41} は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基を表し、 R^{T42} は置換基を表し、 m は 0～4 の整数を表し、 R^{T43} 、 R^{T44} は各々炭素数 1～10 のアルキル基を表し、 X^{T4} は対アニオンを表す。)

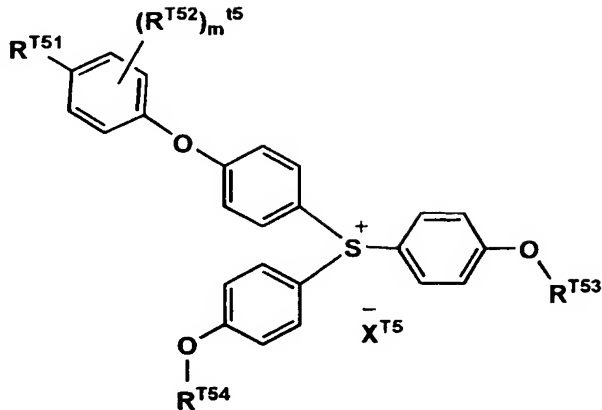
(請求項 5)

一般式 (T-2) で表されるトリアリールスルホニウム塩化合物が、下記一般式 (T-5) で表されることを特徴とする請求項 2 記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【0017】

【化5】

一般式(T-5)



【0018】

(式中、 R^{T51} は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、 R^{T52} は置換基を表し、 m^{15} は0～4の整数を表し、 R^{T53} 、 R^{T54} は各々炭素数1～10のアルキル基を表し、 X^{T5} は対アニオンを表す。)

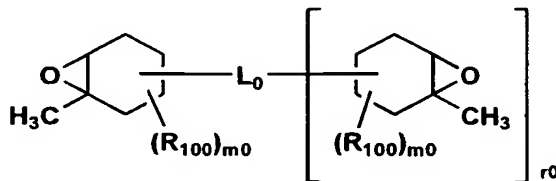
(請求項6)

エポキシ化合物が下記一般式(A)で表される脂環式エポキシ化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【0019】

【化6】

一般式(A)



【0020】

(式中、 R_{100} は置換基を表し、 m_0 は0～2の整数を表す。 r_0 は1～3の整数を表す。 L_0 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15の $r_0 + 1$ 価の連結基または単結合を表す。)

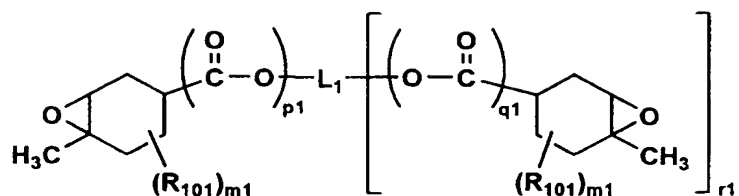
(請求項7)

エポキシ化合物が下記一般式(1)～(6)で表される脂環式エポキシ化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【0021】

【化7】

一般式(1)



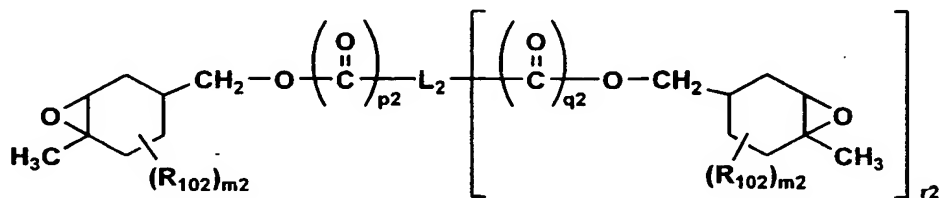
【0022】

(式中、 R_{101} は置換基を表し、 m_1 は0～2の整数を表す。 p_1 、 q_1 はそれぞれ0または1を表す。 r_1 は1～3の整数を表す。 L_1 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15の $r_1 + 1$ 価の連結基または単結合を表す。)

【0023】

【化8】

一般式(2)



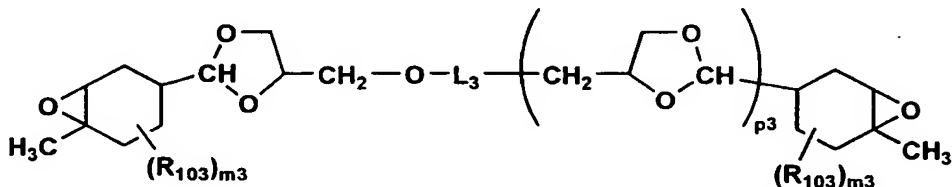
【0024】

(式中、 R_{102} は置換基を表し、 m_2 は0～2の整数を表す。 p_2 、 q_2 はそれぞれ0または1を表す。 r_2 は1～3の整数を表す。 L_2 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15の $r_2 + 1$ 価の連結基または単結合を表す。)

【0025】

【化9】

一般式(3)



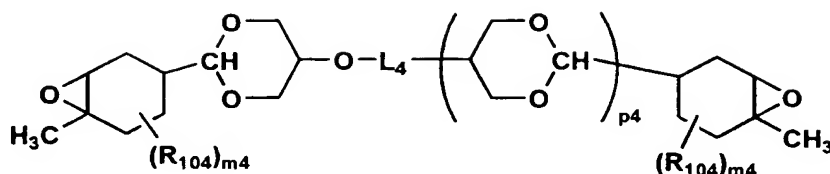
【0026】

(式中、 R_{103} は置換基を表し、 m_3 は0～2の整数を表す。 p_3 は0または1を表す。 L_3 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～8の2価の連結基または単結合を表す。)

【0027】

【化10】

一般式(4)



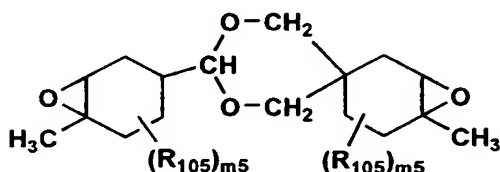
【0028】

(式中、 R_{104} は置換基を表し、 m_4 は0～2の整数を表す。 p_4 は0または1を表す。 L_4 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～8の2価の連結基または単結合を表す。)

【0029】

【化11】

一般式(5)



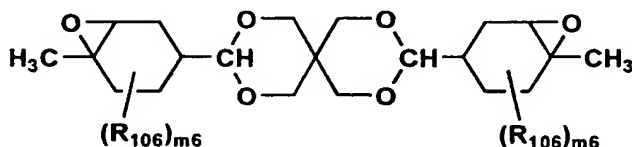
【0030】

(式中、 R_{105} は置換基を表し、 m_5 は1または2を表す。)

【0031】

【化12】

一般式(6)



【0032】

(式中、 R_{106} は置換基を表し、 m_6 は0～2の整数を表す。)

(請求項8)

オキセタン化合物を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物。

(請求項9)

活性エネルギー線が紫外線であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物。

(請求項10)

請求項1～9のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

(請求項 1 1)

請求項 1 0 記載のインクジェット用インクを、選択的にインク滴の吐出制御可能な少なくとも 1 つのノズルを有する記録ヘッドで、記録材料上に該インク滴を吐出し、該インク滴が着弾した後、活性エネルギー線を照射することによりインクを硬化させることを特徴とする画像形成方法。

【発明の効果】

【0 0 3 3】

本発明により、ベンゼン等の有害物質の発生のない活性エネルギー線硬化組成物と、これを用いた低照度の光源でも環境湿度の影響を受けずにインク硬化性、基材密着性に優れ、滲みのない高品位、高画質な画像が得られるインクジェット用インク及びこのインクジェット用インクを用いた画像形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 3 4】

本発明者は、上記課題に鑑みて鋭意検討を行った結果、エポキシ化合物と活性エネルギー線重合開始剤として特定の置換基、特にスルホニウムカチオンに対して、パラ置換位置に特定の置換基を持つトリアリールスルホニウム塩化合物を活性エネルギー線硬化組成物に用いた場合に、低照度の光源でも環境湿度に影響を受けずに硬化可能かつ有害物質の発生を伴わない活性エネルギー線硬化組成物となり、該活性エネルギー線硬化組成物をインクジェット用インクに用いた場合に、高画質な画像が得られ、該インクジェット用インクが有害物質の発生を伴わないことを見だし、本発明に至った次第である。

【0 0 3 5】

また、本発明の効果をより発現するためには、上記エポキシ化合物が特定構造の二官能性脂環式エポキシ化合物であること、活性エネルギー線硬化組成物がオキセタン化合物を含有すること、活性エネルギー線が紫外線であることが好ましい。

【0 0 3 6】

以下本発明について詳細に説明する。

【0 0 3 7】

〔トリアリールスルホニウム塩化合物〕

(一般式 (T-1) で表される化合物)

R^{T11} 、 R^{T12} はアルキル基または芳香族基を表す。

【0 0 3 8】

アルキル基としては、直鎖でも分岐を有していても環状になっていてもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0 0 3 9】

芳香族基としては、芳香族炭化水素環基でも芳香族複素環基でもよく、縮合環を有していてもよく、例えば、芳香族炭化水素基 (例えば、フェニル基、ナフチル基等)、芳香族複素環基 (例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基等) 等が挙げられる。

【0 0 4 0】

上述したアルキル基または芳香族基は、さらに置換基を有していてもよく、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよく、縮合環を有していてもよい。該置換基の例としては、上述したアルキル基の他に、アルケニル基 (例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基 (例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素基 (例えば、フェニル基、ナフチル基等)、複素芳香族基 (例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基等)、ヘテロ環基 (例えば、ピロリジル基、イミダゾリル基

、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。これらの置換基は、上記の置換基によってさらに置換されていてもよく、また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0041】

R^{T11} 、 R^{T12} で表されるアルキル基または芳香族基は、さらに置換基を有していても有

していなくてもよいが、好ましくは、無置換のアルキル基または芳香族基であるか、またはハロゲン原子が置換したアルキル基またはアルコキシ基が置換した芳香族基であり、より好ましくは、無置換のアルキル基または芳香族基であるか、またはフッ素原子が置換したアルキル基、またはアルコキシ基が置換した芳香族基であり、フッ素原子が置換したアルキル基の例としてはフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等を挙げることができる。

【0042】

Z^{T1} は酸素原子または硫黄原子を表し、 Z^{T1} はスルホニウムイオンが結合したベンゼン環に対して、オルト位またはパラ位に結合することが好ましく、パラ位で結合することがより好ましい。

【0043】

R^{T13} 、 R^{T14} は各々アルキル基、芳香族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。

【0044】

アルキル基、芳香族基としては、上述した R^{T11} 、 R^{T12} と同義の基を表す。

【0045】

アルコキシ基、該アリールオキシ基としては、酸素原子に上述した R^{T11} 、 R^{T12} と同義の基が一箇所結合した基であり、例としてはアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等）、シクロアルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等）等が挙げられる。

【0046】

アルキルチオ基、アリールチオ基としては、硫黄原子に上述した R^{T11} 、 R^{T12} と同義の基が一箇所結合した基であり、例としては、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等）、シクロアルキルチオ基（例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等）等が挙げられる。上述した芳香族基、アリールオキシ基、アリールチオ基は縮合環を有していてもよい。

【0047】

上述したアルキル基、芳香族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基はさらに置換基を有していてもよく、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよく、縮合環を有していてもよい。該置換基の例としては、上述した R^{T11} の置換基の例と同義の基を挙げることができ、これらの置換基は、さらに置換基によって置換されていてもよく、また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{T13} 、 R^{T14} で表されるアルキル基、芳香族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基はさらに置換基を有していても、有していなくてもよいが、好ましくは無置換のアルキル基、芳香族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基であるか、またはハロゲン原子が置換したアルキル基、またはアルコキシ基が置換した芳香族基であり、より好ましくは、無置換のアルキル基、芳香族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基であるか、またはフッ素原子が置換したアルキル基、またはアルコキシ基が置換した芳香族基であり、フッ素原子が置換したアルキル基の例としてはフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等を挙げることができる。

【0048】

m^{t1} は0～4の整数を表し、好ましくは0～3の整数であり、より好ましくは0～2の整数であり、 n^{t1} 及び p^{t1} は各々1～5の整数を表し、各々好ましくは1～3の整数であり

、より好ましくは各々 1～2 の整数である。

【0049】

複数個の R^{T12} 、 R^{T13} 、 R^{T14} は各々、同じでも異なってもよく、 R^{T11} と R^{T12} あるいは複数個の R^{T12} 同士が結合して環を形成してもよく、 R^{T12} と R^{T13} あるいは複数個の R^{T13} 同士が結合して環を形成してもよく、 R^{T12} と R^{T14} あるいは複数個の R^{T14} 同士が結合して環を形成してもよく、 R^{T12} と R^{T14} が結合して環を形成してもよい。 R^{T13} の少なくとも一つはスルホニウムイオンが結合したベンゼン環に対して、オルト位またはパラ位に結合することが好ましく、パラ位で結合することがより好ましい。 R^{T14} の少なくとも一つはスルホニウムイオンが結合したベンゼン環に対して、オルト位またはパラ位に結合することが好ましく、パラ位で結合することがより好ましい。

【0050】

X^{T1} は対アニオンを表し、該対アニオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 等のハロゲンイオン、 BF_4^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 等の錯イオン、 $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 、 $C_6F_5SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 等のスルホネートイオンを挙げることができる。対アニオンとしては BF_4^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 及び PF_6^- が酸発生能力が高く好ましい。

【0051】

(一般式 (T-2) で表される化合物)

一般式 (T-2) において、 R^{T21} 、 R^{T22} 、 R^{T23} 、 R^{T24} はアルキル基または芳香族基を表す。アルキル基及び芳香族基としては、上述した R^{T11} と同義の基を表し、複数個の R^{T21} 、 R^{T22} 、 R^{T23} 、 R^{T24} は各々同じでも異なってもよく、 R^{T21} と R^{T22} あるいは複数個の R^{T22} 同士が結合して環を形成してもよく、 R^{T23} と R^{T25} あるいは複数個の R^{T23} 同士が結合して環を形成してもよく、 R^{T24} と R^{T26} あるいは複数個の R^{T24} 同士が結合して環を形成してもよく、 R^{T22} と R^{T23} が結合して環を形成してもよく、 R^{T23} と R^{T24} が結合して環を形成してもよく、 R^{T22} と R^{T24} が結合して環を形成してもよい。

【0052】

Z^{T2} は酸素原子または硫黄原子を表し、 R^{T25} 、 R^{T26} は各々アルキル基、芳香族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。アルキル基、芳香族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基としては、上述した R^{T13} と同義の基を表し、 m^{t2} 、 n^{t2} 及び p^{t2} は各々 0～4 の整数を表し、好ましくは各々 0～2 の整数であり、各々 0 か 1 であることがより好ましい。

【0053】

X^{T2} は対アニオンを表し、対アニオンとしては、上述した X^{T1} と同義のイオンである。

【0054】

(一般式 (T-3) で表される化合物)

一般式 (T-3) において、 R^{T31} は炭素数 1～10 のアルキル基を表す。アルキル基は直鎖でも分岐を有していても、環状になっていてもよく、例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、tert-アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、これらはさらに置換基を有していてもよい。置換基の例としては上述した R^{T11} の置換基と同義の基である。 R^{T31} は好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基である。

【0055】

R^{T32} 、 R^{T33} は各々炭素数 1～10 のアルキル基または炭素数 1～10 のアルコキシ基を表す。アルキル基は上述した R^{T31} と同義の基であり、アルコキシ基は、酸素原子に上述した R^{T31} と同義の基が一箇所結合した基であり、例としてはメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。 R^{T32} 、 R^{T33} は各々好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基または炭素数 1～6 のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素

数 1～4 のアルキル基または炭素数 1～4 のアルコキシ基であり、最も好ましくはメチル基またはメトキシ基である。

【0056】

X^{T3} は対アニオンを表し、対アニオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 等のハロゲンイオン、 BF_4^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 等の錯イオン、 $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 、 $C_6F_5SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 等のスルホネートイオンを挙げることができる。対アニオンとしては BF_4^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 及び PF_6^- が酸発生能力が高く好ましい。

【0057】

(一般式 (T-4) で表される化合物)

一般式 (T-4) において、 R^{T41} は炭素数 1～10 のアルキル基を表す。アルキル基としては、直鎖でも分岐を有していても、環状になっていてもよく、例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、tert-アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、これらはさらに置換基を有していてもよい。置換基の例としては上述した R^{T11} の置換基と同義の基である。 R^{T41} は好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。

【0058】

R^{T42} は置換基を表し、該置換基としては上述した R^{T11} の置換基と同義の基である。

【0059】

m^{t4} は 0～4 の整数を表し、好ましくは 0～2 の整数であり、より好ましくは 0 か 1 である。

【0060】

R^{T43} 、 R^{T44} は各々炭素数 1～10 のアルキル基を表す。アルキル基としては、上述した R^{T31} と同義の基である。 R^{T43} 、 R^{T44} は各々好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。

【0061】

X^{T4} は対アニオンを表し、対アニオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 等のハロゲンイオン、 BF_4^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 等の錯イオン、 $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 、 $C_6F_5SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 等のスルホネートイオンを挙げることができる。対アニオンとしては BF_4^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 及び PF_6^- が酸発生能力が高く好ましい。

【0062】

(一般式 (T-5) で表される化合物)

一般式 (T-5) において、 R^{T51} は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基を表す。アルキル基としては、上述した R^{T31} の置換基と同義の基である。 R^{T51} は好ましくは水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基であり、より好ましくは水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基である。

【0063】

R^{T52} は置換基を表す。置換基としては上述した R^{T11} の置換基と同義の基である。

【0064】

m^{t5} は 0～4 の整数を表し、好ましくは 0～2 の整数であり、より好ましくは 0 か 1 である。

【0065】

R^{T53} 、 R^{T54} は各々炭素数 1～10 のアルキル基を表す。アルキル基としては、上述した R^{T31} と同義の基である。 R^{T53} 、 R^{T54} は各々好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。

【0066】

X^{T5} は対アニオンを表し、対アニオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 等のハロゲンイオン、 BF_4^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 等の錯イオン、 $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 、 $C_6F_5SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 等のスルホネートイオンを挙げることができる。対アニオンとしては BF_4^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 及び PF_6^- が酸発生能力が高く好ましい。

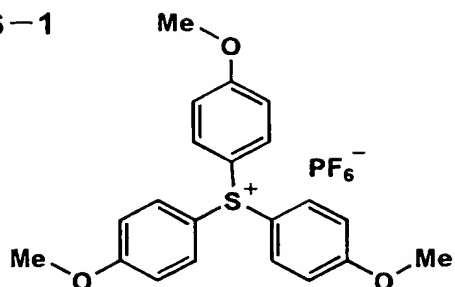
【0067】

以下に本発明に用いられるトリアリールスルホニウム塩化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

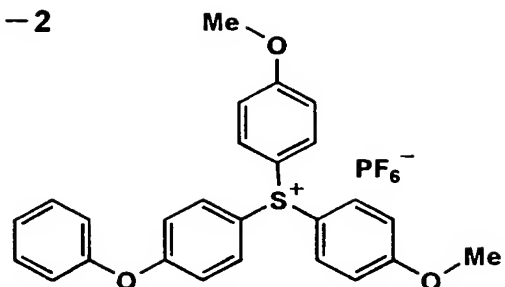
【0068】

【化 13】

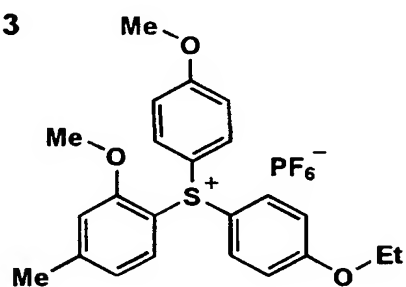
TAS-1



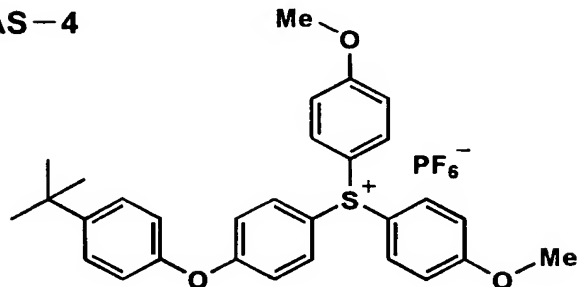
TAS-2



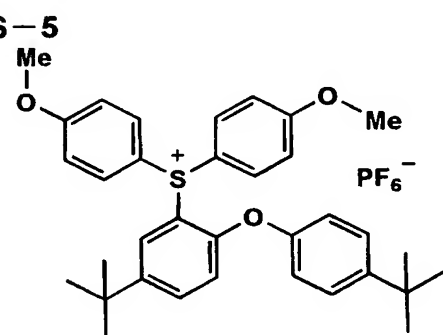
TAS-3



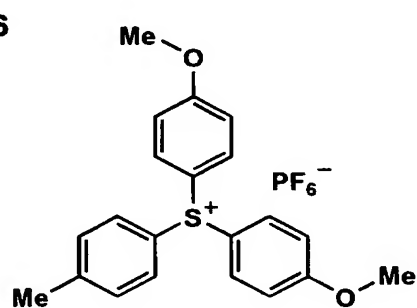
TAS-4



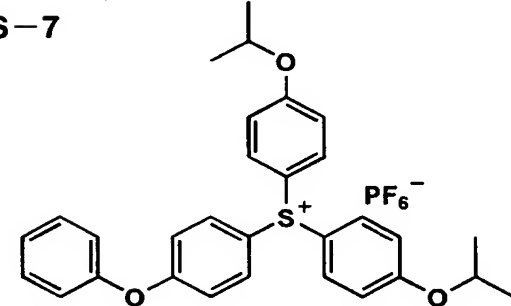
TAS-5



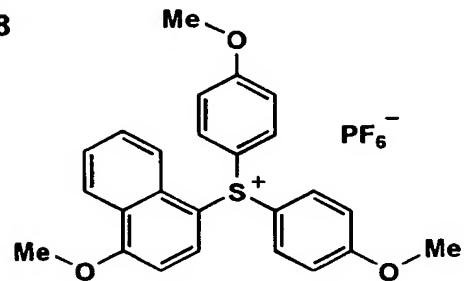
TAS-6



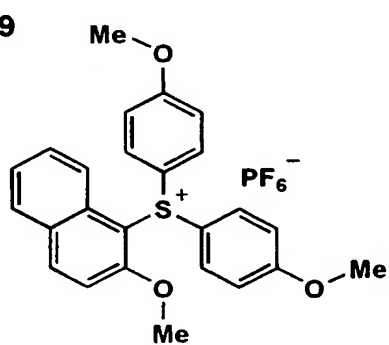
TAS-7



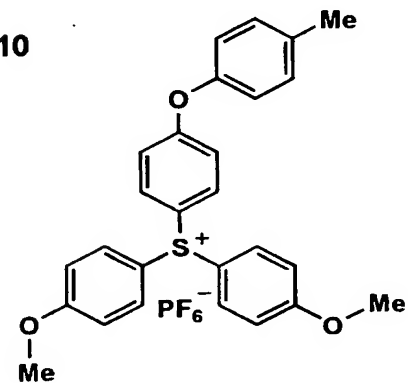
TAS-8



TAS-9



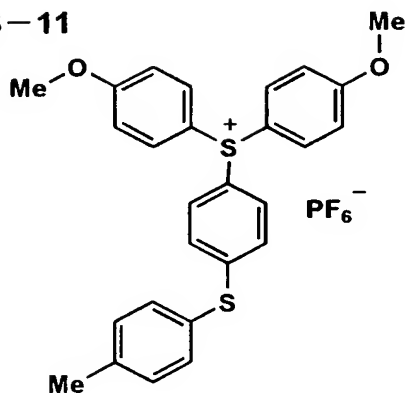
TAS-10



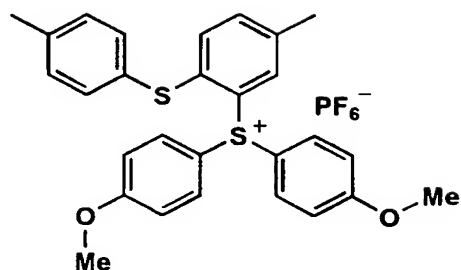
【0069】

【化 14】

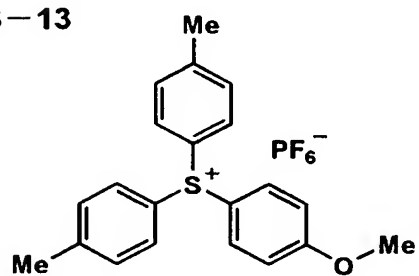
TAS-11



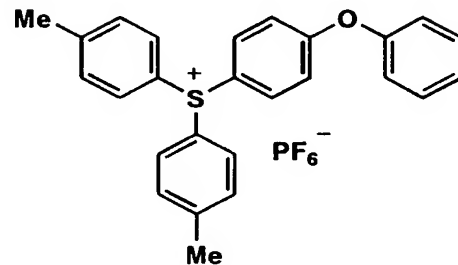
TAS-12



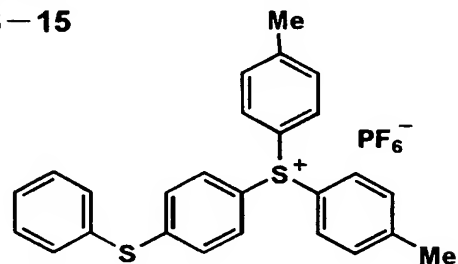
TAS-13



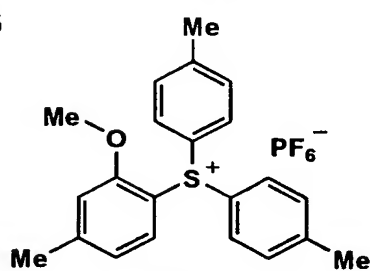
TAS-14



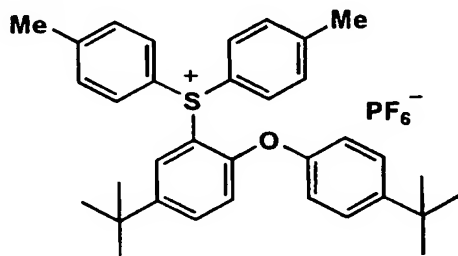
TAS-15



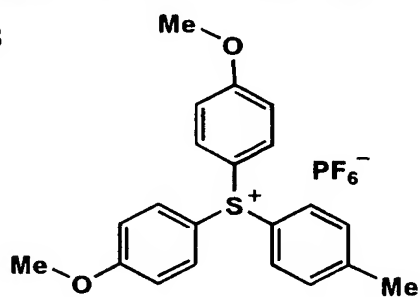
TAS-16



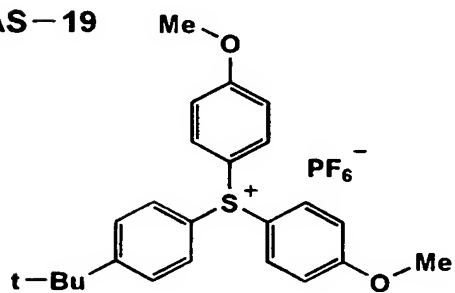
TAS-17



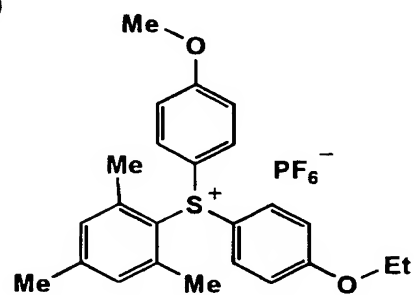
TAS-18



TAS-19



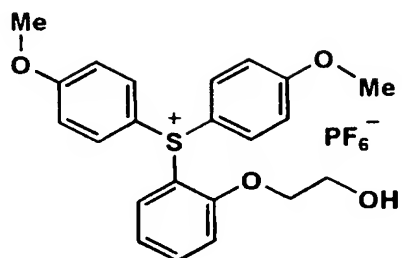
TAS-20



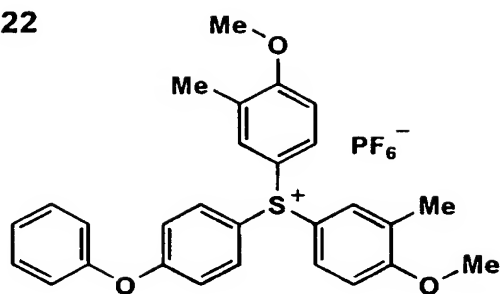
【0070】

【化15】

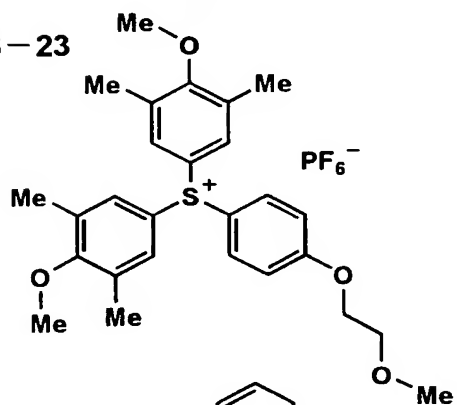
TAS-21



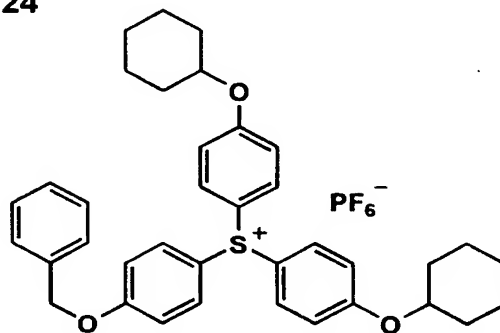
TAS-22



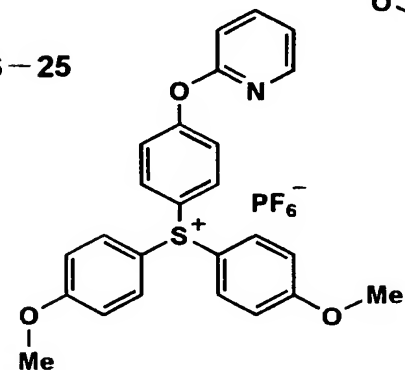
TAS-23



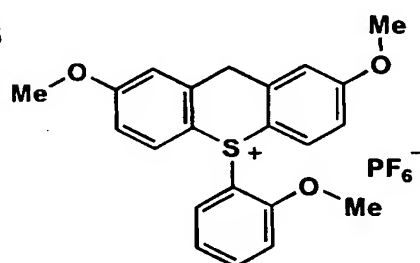
TAS-24



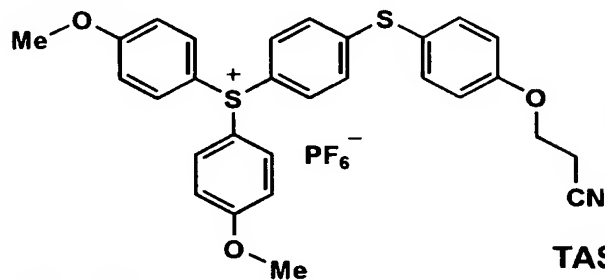
TAS-25



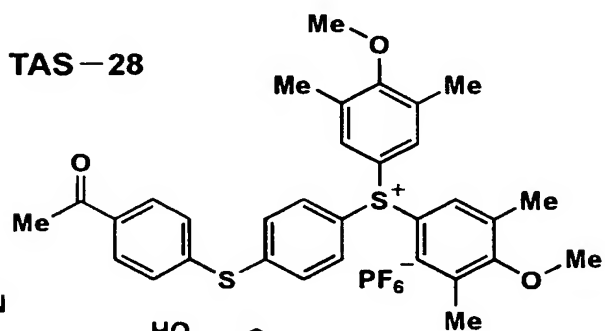
TAS-26



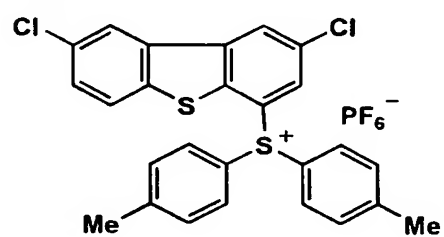
TAS-27



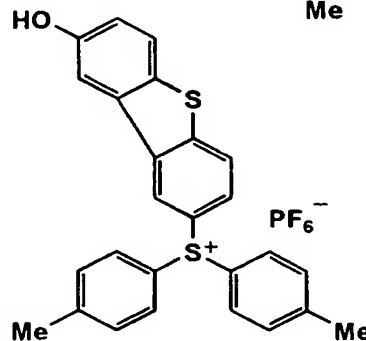
TAS-28



TAS-29



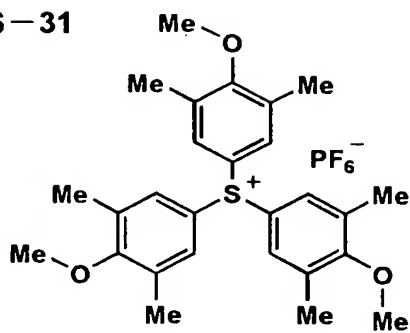
TAS-30



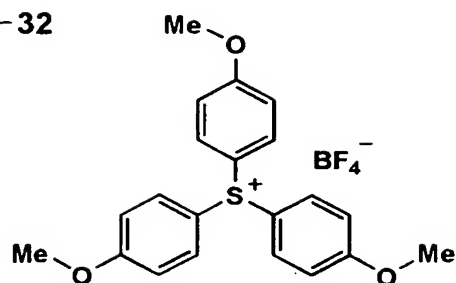
【0071】

【化 16】

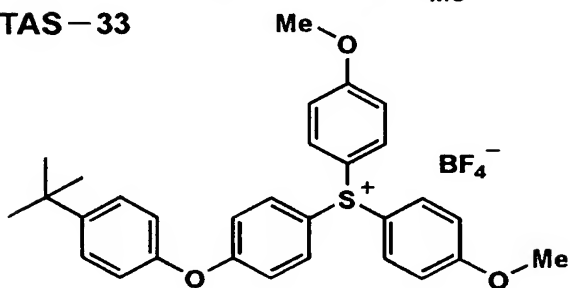
TAS-31



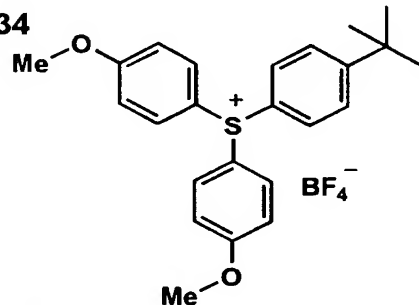
TAS-32



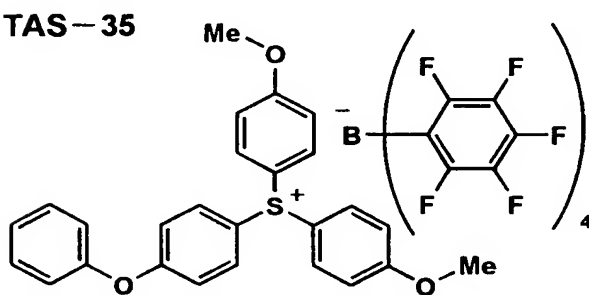
TAS-33



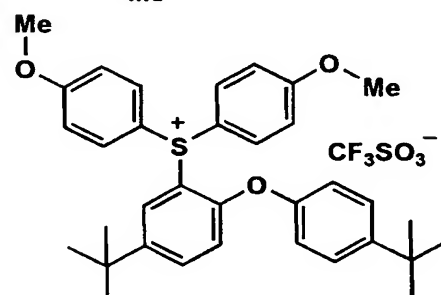
TAS-34



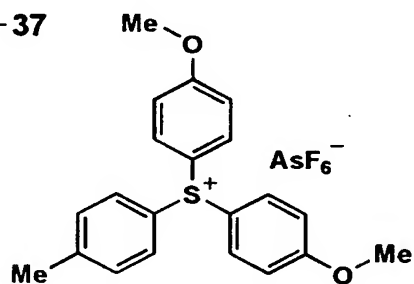
TAS-35



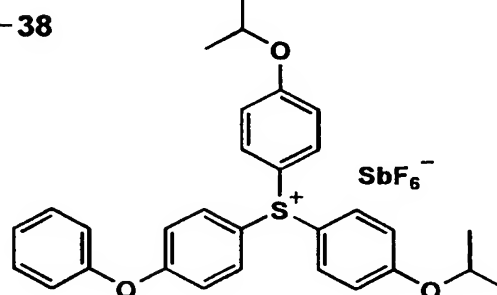
TAS-36



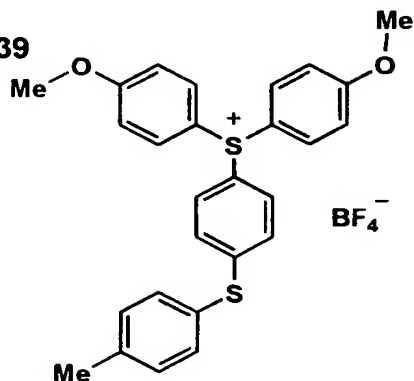
TAS-37



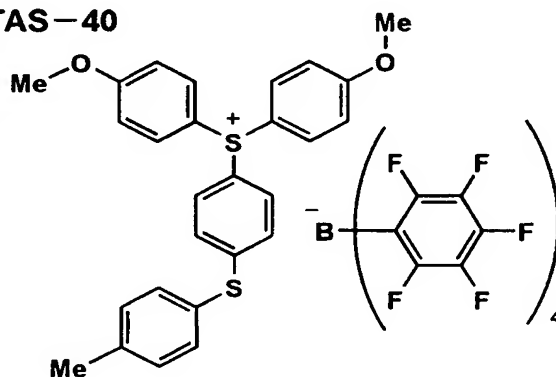
TAS-38



TAS-39



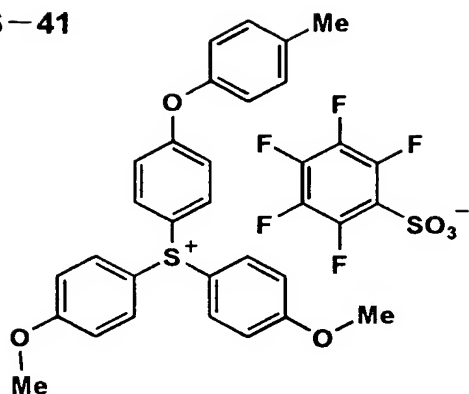
TAS-40



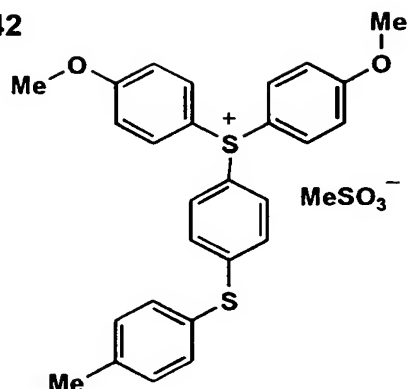
【0072】

【化 17】

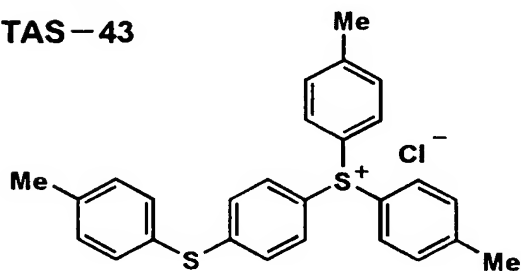
TAS-41



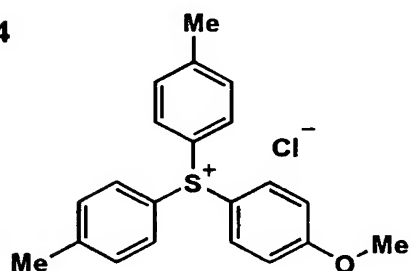
TAS-42



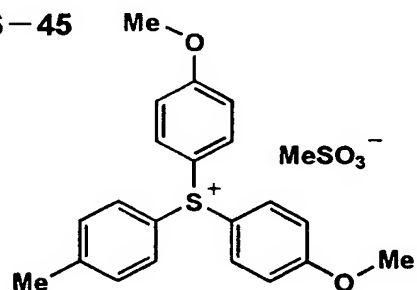
TAS-43



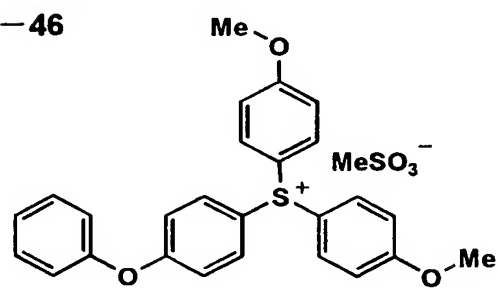
TAS-44



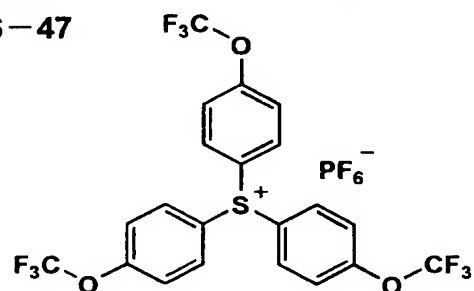
TAS-45



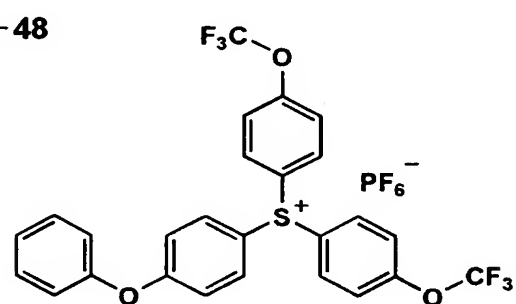
TAS-46



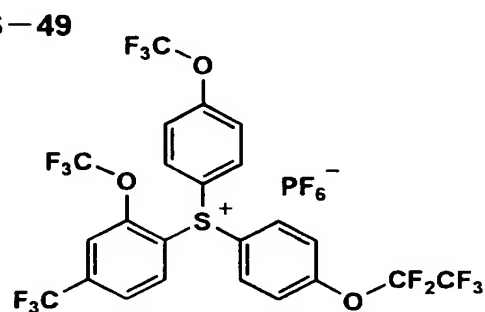
TAS-47



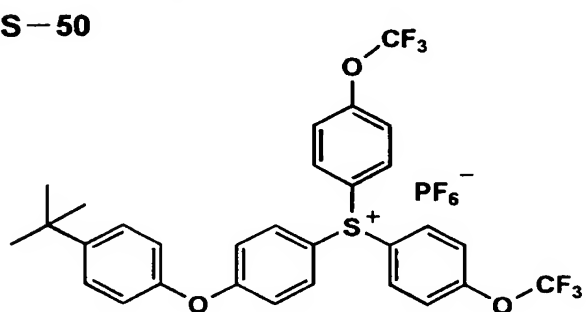
TAS-48



TAS-49



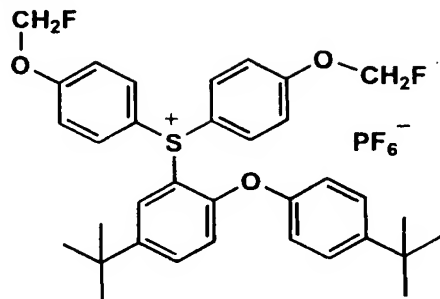
TAS-50



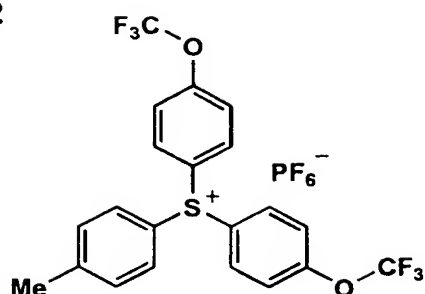
【0073】

【化18】

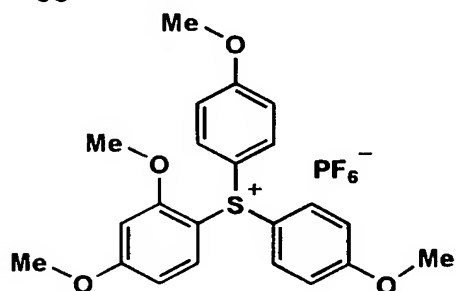
TAS-51



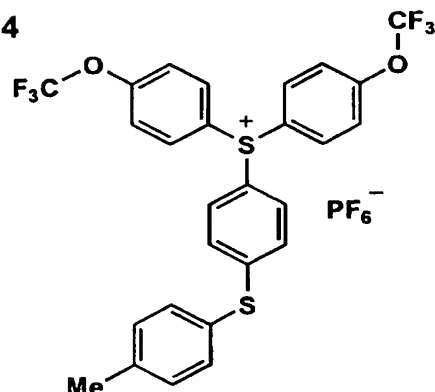
TAS-52



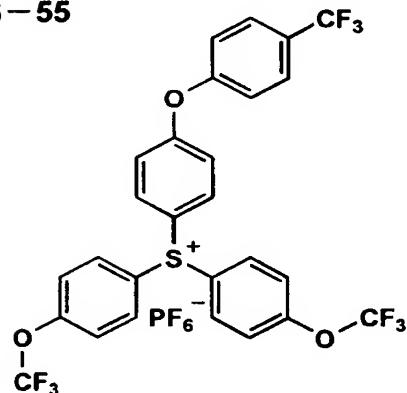
TAS-53



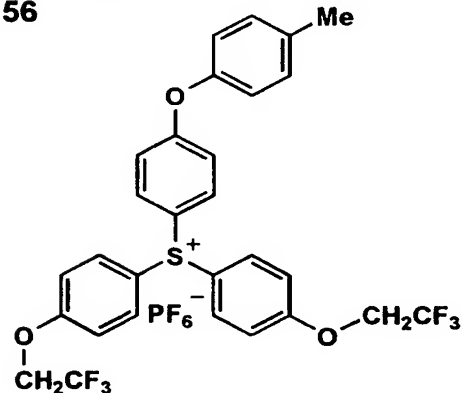
TAS-54



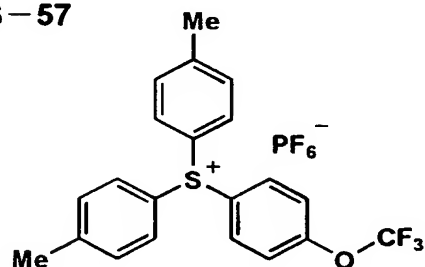
TAS-55



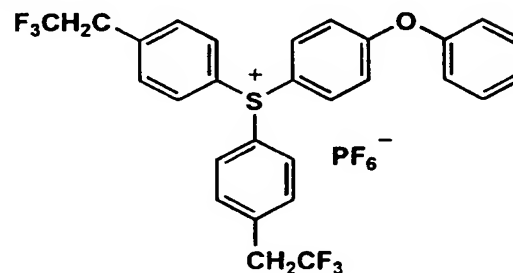
TAS-56



TAS-57



TAS-58



【0074】

これらの化合物は、Bull. Chem. Soc. Jpn., 42, 312 (1969)、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、特開平11-80118号、特開2002-241474号、米国特許第4404459号記載の方法に準じて合成することができる。例示化合物の合成例を以下に示す。

【0075】

(TAS-1の合成)

塩化カルシウム管、温度計、メカニカル攪拌機をセットしたフラスコに、アニソール 209 g、塩化アルミニウム 112 g を氷冷下混合した。氷冷下フラスコ内温を 10℃以下に保ちながら塩化チオニル 50 g を 3 時間かけて滴下した。その後氷冷下 1 時間、室温で 2 時間攪拌した。反応液を氷水に注ぎ、酢酸エチル 600 ml を加えて分液し、水層を分取した。水層にヘキサフルオロリン酸カリウム 90 g / 純水 600 ml 溶液を少量ずつ加え、生成した結晶を濾取し、粗結晶 222.7 g を得た (106.3%)。粗結晶に塩化メチレンを 500 ml 加えて溶解した後、活性アルミナにてカラム精製し、溶媒を減圧濃縮後、透明粘性液体 192.2 g を得た。メタノール 600 ml を加えて加熱溶解後、室温付近まで放冷後さらに 1 時間攪拌し、氷水冷却後 2 時間攪拌した。結晶を濾別し、冷メタノールで洗浄、風乾し TAS-1 を得た。収量 168.3 g (収率 80%)。¹H-NMR 及びマススペクトルにて目的物と同定した。

【0076】

(TAS-2の合成)

塩化カルシウム管、温度計をセットした 1 L のフラスコに酸化りん 25 g、メタンスルホン酸 160 g を加え、内温 80℃前後にて 3 時間加熱攪拌した。室温まで放冷後、ビス(4-メトキフェニル)スルホキシド 44 g、フェニルエーテル 43 g を加え水冷下 3 時間攪拌した。2 L のコニカルビーカーにヘキサフルオロリン酸カリウム 31 g を氷水 1 L に溶解し、先の反応液をメカニカルスターラーで攪拌しながら少量ずつ加えると、柔らかい白色のアモルファスが生成した。攪拌を停止し、上澄みをデカンテーションで除き、残渣に塩化メチレン 1 L を加え、水洗後、塩化メチレン層を減圧濃縮し粗生成物を得た。活性アルミナカラム処理により精製し、溶媒を減圧濃縮後、淡褐色のオイル成分を得た。ヘキサン 1000 ml 加え生じた結晶を濾取し、TAS-2 を得た。収量 72.4 g (収率 77%)。¹H-NMR 及びマススペクトルにて目的物と同定した。

【0077】

(TAS-4の合成)

塩化カルシウム管、温度計をセットした 1 L のフラスコに酸化りん 32 g、メタンスルホン酸 150 g を加え、内温 80℃前後にて 3 時間加熱攪拌した。室温まで放冷後、ビス(4-メトキフェニル)スルホキシド 54 g、1-tert-ブチル-4-フェノキシベンゼン 46.8 g を加え水冷下 3 時間攪拌した。2 L のコニカルビーカーにヘキサフルオロリン酸カリウム 42 g を氷水 1 L に溶解し、先の反応液をメカニカルスターラーで攪拌しながら少量ずつ加えると、柔らかい白色のアモルファスが生成した。攪拌を停止し、上澄みをデカンテーションで除き、残渣に塩化メチレン 1 L を加え、水洗後、塩化メチレン層を減圧濃縮し粗生成物を得た。活性アルミナカラム処理により精製し、溶媒を減圧濃縮後、淡褐色のオイル成分を得た。メタノールを 100 ml 程度加えて再度減圧濃縮し塩化メチレンを完全に除去後、ロータリーポンプにて、減圧乾燥。飴状の堅さに発泡したアモルファスを砕いて、TAS-4 を得た。収量 60.9 g (収率 49%)。¹H-NMR 及びマススペクトルにて目的物と同定した。

【0078】

(TAS-6の合成)

塩化カルシウム管、温度計をセットした 1 L のフラスコに酸化りん 36 g、メタンスルホン酸 180 g を加え、内温 80℃前後にて 3 時間加熱攪拌した。室温まで放冷後、ビス(4-メトキフェニル)スルホキシド 60.6 g、トルエン 21.3 g を加えた。激しく昇温が始まるので、すぐに水冷しそのまま 3 時間攪拌した。2 L のコニカルビーカーにヘキサフルオロリン酸カリウム 49 g を氷水 1 L に溶解し、先の反応液をメカニカルスターラーで攪拌しながら少量ずつ加えると、茶褐色のヌガー状アモルファスが生成した。攪拌を停止し、上澄みをデカンテーションで除き、残渣に塩化メチレン 800 ml を加え、さらにヘキサフルオロリン酸カリウム 25 g / 純粋 500 ml 溶液を加えて 1 時間分散した。水層分離後、塩化メチレン層を減圧濃縮し粗生成物を得た。活性アルミナカラム処理により精製し、溶媒を減圧濃縮後、淡褐色のオイル成分を得た。メタノールを 100 ml 程

度加えて再度減圧濃縮し塩化メチレンを完全に除去後、ロータリーポンプにて、減圧乾燥。飴状の堅さに発泡したアモルファスを砕いて、TAS-6を得た。収量 78.5 g (収率 70%)。¹H-NMR 及びマススペクトルにて目的物と同定した。

【0079】

(TAS-11の合成)

塩化カルシウム管、温度計をセットした1 Lのフラスコに酸化りん 32 g、メタンスルホン酸 288 gを加え、内温 80℃-90℃にて3時間加熱攪拌した。室温まで放冷後、ビス(4-メトキフェニル)スルホキシド 78.7 g、1-メチル-4-フェニルスルファニルベンゼン(1-methyl-4-phenylsulfanyl-benzene) 60.1 gを加え、室温下3時間攪拌した。5 Lのコニカルビーカーにヘキサフルオロリン酸カリウム 55.2 gを純粋 3 Lに溶解し、メカニカルスターラーで攪拌しながら、先の反応液を少量ずつ加えると、柔らかい白色のアモルファスが生成した。攪拌を停止し、上澄みをデカンテーションで除き、飴状の残渣に塩化メチレン 600 mlを加えて、さらにヘキサフルオロリン酸カリウム 25 g/純粋 500 ml溶液を加えて1時間分散した。水層分離後、塩化メチレン層を減圧濃縮し粗生成物を得た。活性アルミナカラム処理により精製し、溶媒を減圧濃縮後、淡褐色のオイル成分を得た。ヘキサンを加えて懸濁し、メカニカルスターラーで激しく攪拌しながら再沈殿後、TAS-11を得た。収量 166.0 g (収率 94%)。¹H-NMR 及びマススペクトルにて目的物と同定した。

【0080】

(TAS-13の合成)

塩化カルシウム管、温度計をセットした1 Lのフラスコに酸化りん 32 g、メタンスルホン酸 288 gを加え、内温 80-90℃にて3時間加熱攪拌した。室温まで放冷後、p-トルイルスルホキシド 69.1 g、アニソール 33 gを加え室温で3時間攪拌した。5 Lのビーカーにヘキサフルオロリン酸カリウム 55.2 gを純粋 3 Lに溶解し、先の反応液をメカニカルスターラーで攪拌しながら少量ずつ加えると、ヌガー状のアモルファスが生成した。攪拌を停止し、上澄みをデカンテーションで除き、飴状の残渣に塩化メチレン 600 mlを加えて、さらにヘキサフルオロリン酸カリウム 25 g/純粋 500 ml溶液を加えて1時間分散した。水層分離後、塩化メチレン層に活性炭を加えて脱色し、活性炭を濾別後、減圧濃縮して粗生成物を得た。活性アルミナカラム処理により精製し、溶媒を減圧濃縮後、粗結晶 132.6 gを得た。イソプロピルアルコール 300 ml、塩化メチレン 10-30 mlを加え、60-70℃の水浴で加熱分散し、室温付近まで放冷後、イソプロピルアルコール 200 mlを追加し、室温で1時間攪拌後、結晶を濾取しTAS-13を得た。収量 123.7 g (収率 88%)。¹H-NMR 及びマススペクトルにて目的物と同定した。

【0081】

本発明に用いられるトリアリールスルホニウム塩(重合開始剤)は、カチオン重合性を有する化合物 100 質量部に対して、0.2-20 質量部の比率で含有させることが好ましい。重合開始剤の含有量が 0.2 質量部未満では硬化物を得ることが困難であり、20 質量部を越えて含有させても更なる硬化性向上効果はない。これらのトリアリールスルホニウム塩は、1種または2種以上を選択して使用することができる。

【0082】

[エポキシ化合物]

本発明の活性エネルギー線硬化組成物においては、上記トリアリールスルホニウム塩化合物と共に、エポキシ化合物を含有する。

【0083】

本発明に用いられるエポキシ化合物のうち、芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールあるいはそのアルキレンオキシサイド付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノール A あるいはそのアルキレンオキシサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノール A あるいはそのアルキレンオキシサイド付

加体のジまたはポリグリシジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0084】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによつて得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは1, 6-ヘキサンジオール、ジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0085】

これらのエポキシ化合物のうち、迅速な硬化性を考慮すると、芳香族エポキシ化合物及び脂環式エポキシ化合物が好ましく、特に脂環式エポキシ化合物が好ましい。本発明では、上記エポキシ化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0086】

脂環式エポキシ化合物として特に好ましいのは上記一般式(A)、(1)～(6)で表される化合物である。

【0087】

前記上記一般式(A)、(1)～(6)において、 R_{100} 、 R_{101} 、 R_{102} 、 R_{103} 、 R_{104} 、 R_{105} 、 R_{106} は各々置換基を表す。該置換基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)、炭素数1～6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等)、炭素数1～6個のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*so-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基等)等が挙げられる。上記置換基の中でも好ましいものは、アルキル基、アルコキシ基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0088】

前記上記一般式(A)、(1)～(6)において、 m_0 、 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 、 m_6 は各々0～2の整数を表し、0または1が好ましい。また、 m_5 は1または2を表す。

【0089】

前記一般式(A)において、 L_0 は、主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15の r_0+1 価の連結基あるいは単結合を、前記一般式(1)において、 L_1 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15の r_1+1 価の連結基あるいは単結合を、前記一般式(2)において、 L_2 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15の r_2+1 価の連結基あるいは単結合を、前記一般式(3)、前記一般式(4)において、 L_3 、 L_4 は各々主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数8の2価の連結基あるいは単結合を表す。

【0090】

上記主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい2価の連結基の例としては、以下の
 列挙する基及びこれらの基と-O-基、-S-基、-CO-基、-CS-基を複数組み合
 わせてできる基を挙げることができる。

【0091】

メチレン基 $[-CH_2-]$ 、
 エチリデン基 $[>CHCH_3]$ 、
 イソプロピリデン $[>C(CH_3)_2]$
 1, 2-エチレン基 $[-CH_2CH_2-]$ 、
 1, 2-プロピレン基 $[-CH(CH_3)CH_2-]$ 、
 1, 3-プロパンジイル基 $[-CH_2CH_2CH_2-]$ 、
 2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジイル基 $[-CH_2C(CH_3)_2CH_2-]$ 、
 2, 2-ジメトキシ-1, 3-プロパンジイル基 $[-CH_2C(OCCH_3)_2CH_2-]$ 、
 2, 2-ジメトキシメチル-1, 3-プロパンジイル基 $[-CH_2C(CH_2OCCH_3)_2CH_2-]$ 、
 1-メチル-1, 3-プロパンジイル基 $[-CH(CH_3)CH_2CH_2-]$ 、
 1, 4-ブタンジイル基 $[-CH_2CH_2CH_2CH_2-]$ 、
 1, 5-ペンタンジイル基 $[-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-]$ 、
 オキシジエチレン基 $[-CH_2CH_2OCH_2CH_2-]$ 、
 チオジエチレン基 $[-CH_2CH_2SCH_2CH_2-]$ 、
 3-オキソチオジエチレン基 $[-CH_2CH_2SOCH_2CH_2-]$ 、
 3, 3-ジオキソチオジエチレン基 $[-CH_2CH_2SO_2CH_2CH_2-]$ 、
 1, 4-ジメチル-3-オキサ-1, 5-ペンタンジイル基 $[-CH(CH_3)CH_2OCH(CH_3)CH_2-]$ 、
 3-オキソペンタンジイル基 $[-CH_2CH_2COCH_2CH_2-]$ 、
 1, 5-ジオキソ-3-オキサペンタンジイル基 $[-COCH_2OCH_2CO-]$ 、
 4-オキサ-1, 7-ヘプタンジイル基 $[-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-]$ 、
 3, 6-ジオキサ-1, 8-オクタンジイル基 $[-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-]$ 、
 1, 4, 7-トリメチル-3, 6-ジオキサ-1, 8-オクタンジイル基 $[-CH(CH_3)CH_2OCH(CH_3)CH_2OCH(CH_3)CH_2-]$ 、
 5, 5-ジメチル-3, 7-ジオキサ-1, 9-ノナンジイル基 $[-CH_2CH_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2OCH_2CH_2-]$ 、
 5, 5-ジメトキシ-3, 7-ジオキサ-1, 9-ノナンジイル基 $[-CH_2CH_2OCCH_2C(OCCH_3)_2CH_2OCH_2CH_2-]$ 、
 5, 5-ジメトキシメチル-3, 7-ジオキサ-1, 9-ノナンジイル基 $[-CH_2CH_2OCH_2C(CH_2OCCH_3)_2CH_2OCH_2CH_2-]$ 、
 4, 7-ジオキソ-3, 8-ジオキサ-1, 10-デカンジイル基 $[-CH_2CH_2O-COCH_2CH_2CO-OCH_2CH_2-]$ 、
 3, 8-ジオキソ-4, 7-ジオキサ-1, 10-デカンジイル基 $[-CH_2CH_2CO-OCH_2CH_2O-COCH_2CH_2-]$ 、
 1, 3-シクロペンタンジイル基 $[-1, 3-C_5H_8-]$ 、
 1, 2-シクロヘキサンジイル基 $[-1, 2-C_6H_{10}-]$ 、
 1, 3-シクロヘキサンジイル基 $[-1, 3-C_6H_{10}-]$ 、
 1, 4-シクロヘキサンジイル基 $[-1, 4-C_6H_{10}-]$ 、
 2, 5-テトラヒドロフランジイル基 $[2, 5-C_4H_6O-]$
 p-フェニレン基 $[-p-C_6H_4-]$ 、
 m-フェニレン基 $[-m-C_6H_4-]$ 、
 α, α' -o-キシリレン基 $[-o-CH_2-C_6H_4-CH_2-]$ 、
 α, α' -m-キシリレン基 $[-m-CH_2-C_6H_4-CH_2-]$ 、
 α, α' -p-キシリレン基 $[-p-CH_2-C_6H_4-CH_2-]$ 、

フラン-2, 5-ジイルービスメチレン基 $[2, 5-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2-]$
チオフェン-2, 5-ジイルービスメチレン基 $[2, 5-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_2-]$
イソプロピリデンビス-p-フェニレン基 $[-p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-p-\text{C}_6\text{H}_4-]$

3価以上の連結基としては、上記で列举した2価の連結基から任意の部位の水素原子を必要なだけ除いてできる基、及びそれらと-O-基、-S-基、-CO-基、-CS-基を複数組み合わせることができる基を挙げることができる。

【0092】

L_0 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 は各々置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、炭素数1～6個のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等）、炭素数1～6個のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等）、アシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基等）等が挙げられる。置換基として好ましいのは、アルキル基、アルコキシ基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0093】

L_0 、 L_1 、 L_2 としては、主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～8の2価の連結基が好ましく、あるいは L_0 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 としては各々主鎖が炭素のみからなる炭素数1～5の2価の連結基がより好ましい。

【0094】

p_1 、 q_1 は各々0または1を表し、 $p_1 + q_1$ が1以上であることが好ましい。 p_2 、 q_2 は各々0または1を表し、各々1が好ましい。 p_3 、 p_4 は各々0または1を表す。

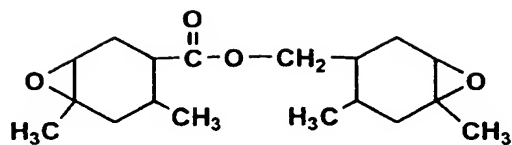
【0095】

以下に、好ましい脂環式エポキシ化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

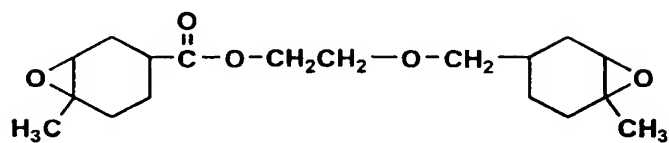
【0096】

【化 19】

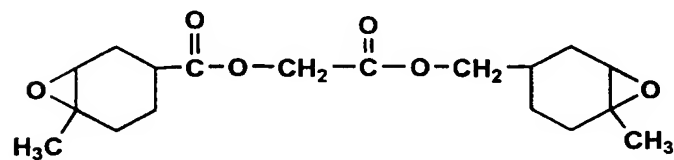
EP-1



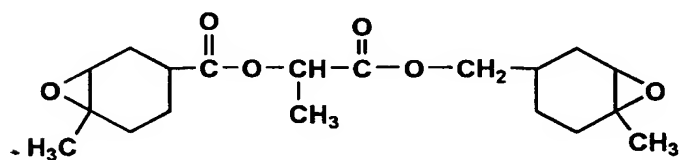
EP-2



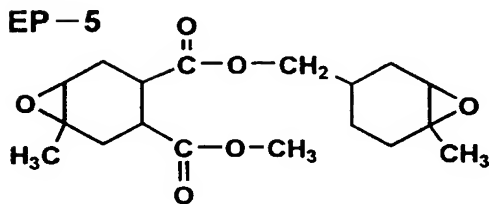
EP-3



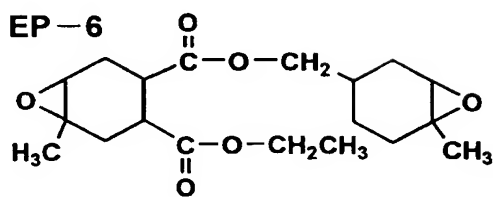
EP-4



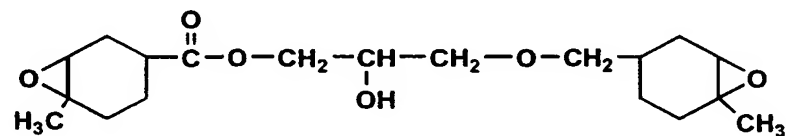
EP-5



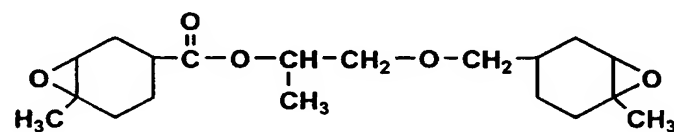
EP-6



EP-7



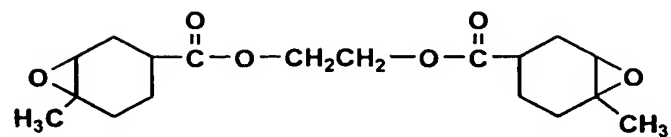
EP-8



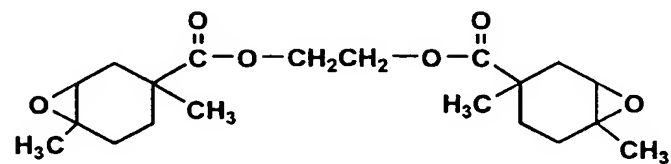
【0097】

【化 20】

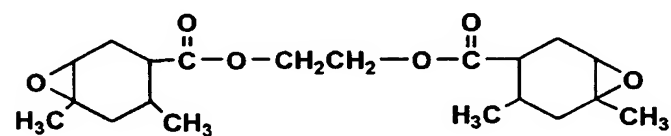
EP-9



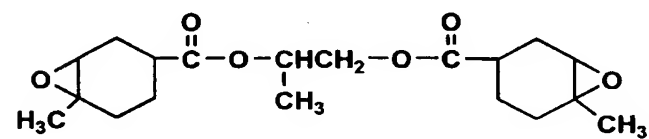
EP-10



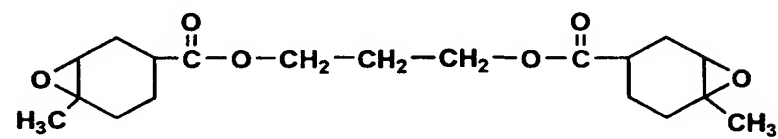
EP-11



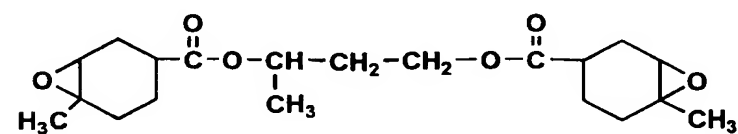
EP-12



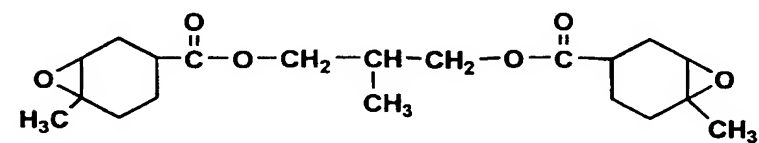
EP-13



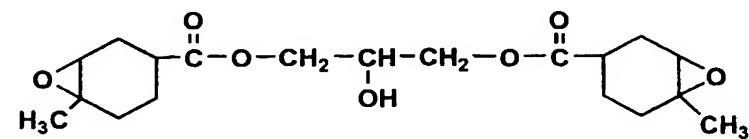
EP-14



EP-15



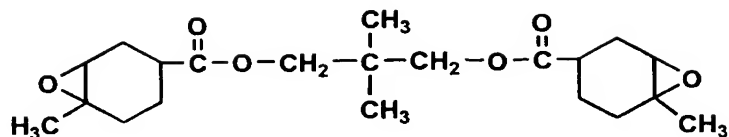
EP-16



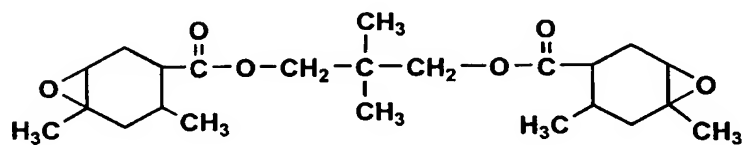
【0098】

【化 21】

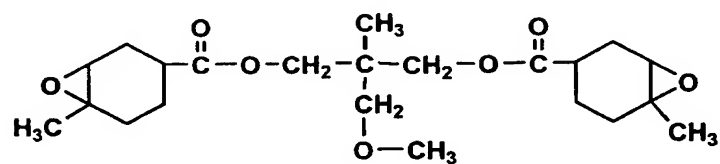
EP-17



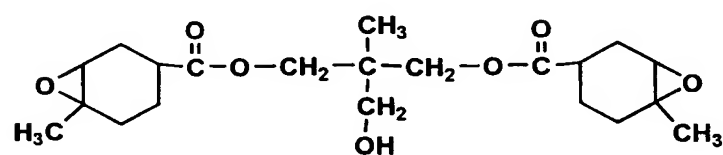
EP-18



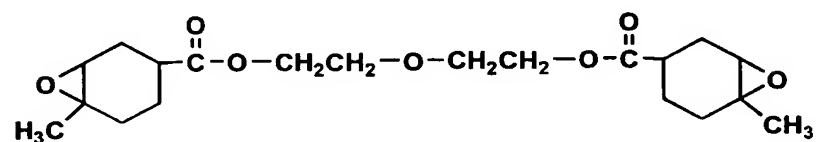
EP-19



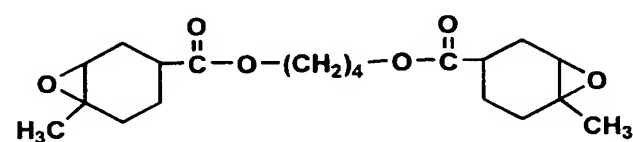
EP-20



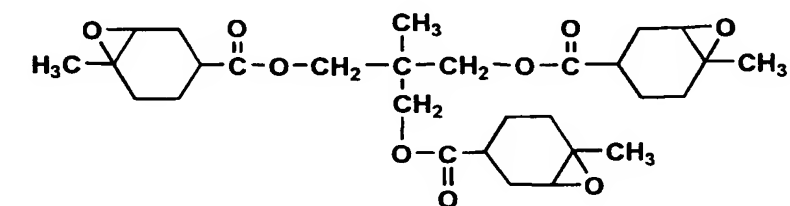
EP-21



EP-22



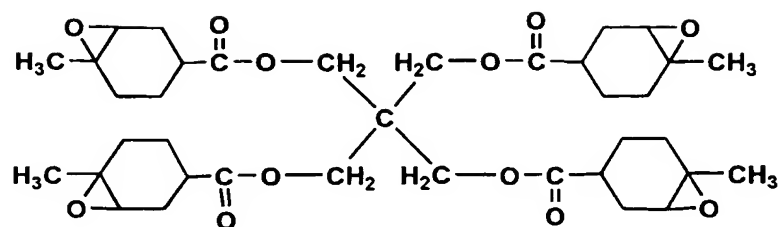
EP-23



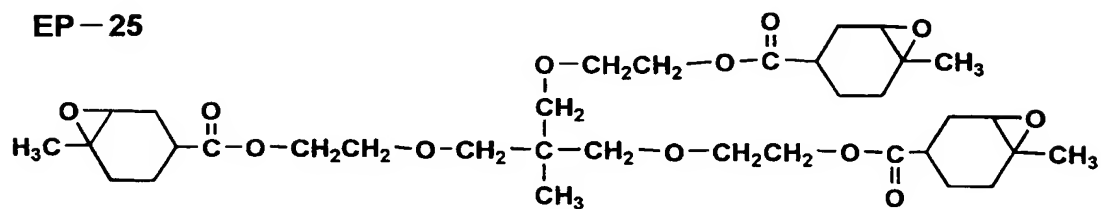
【0099】

【化 22】

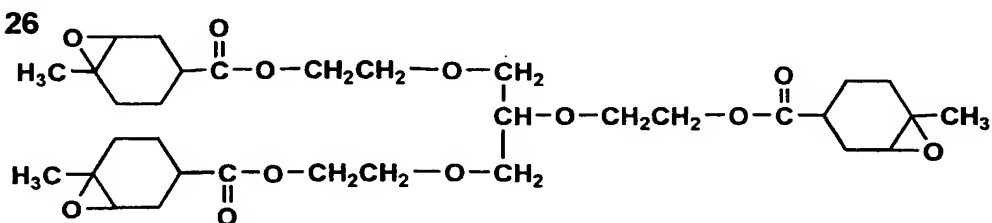
EP-24



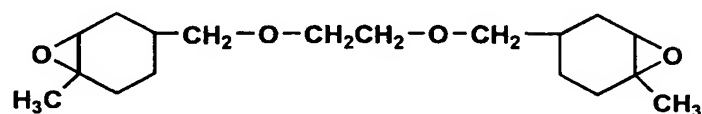
EP-25



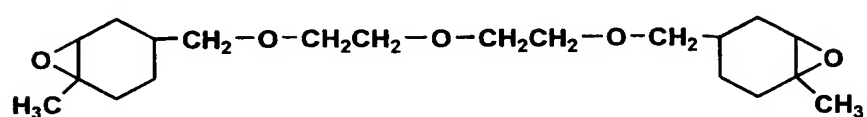
EP-26



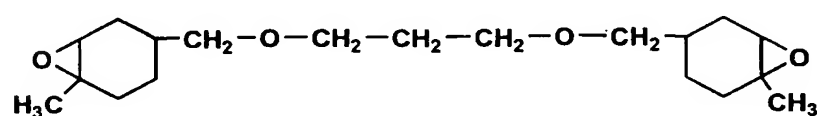
EP-27



EP-28



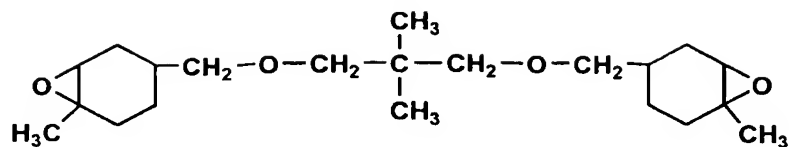
EP-29



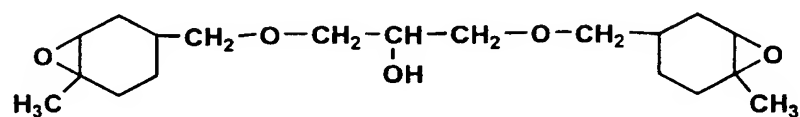
【0100】

【化 23】

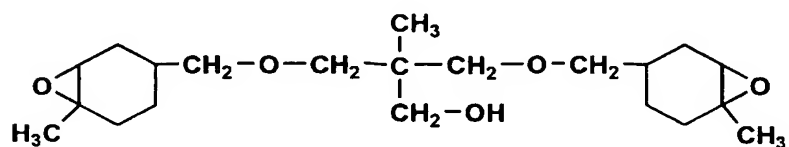
EP-30



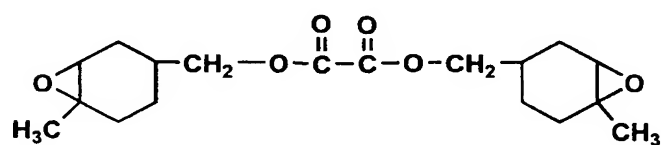
EP-31



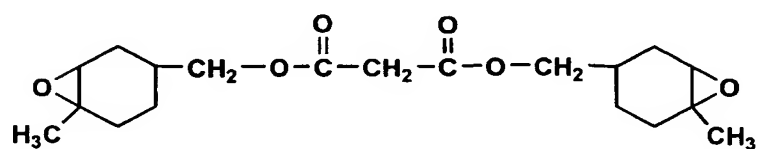
EP-32



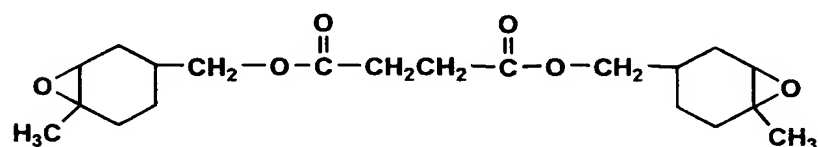
EP-33



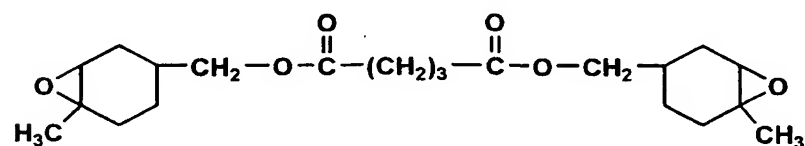
EP-34



EP-35



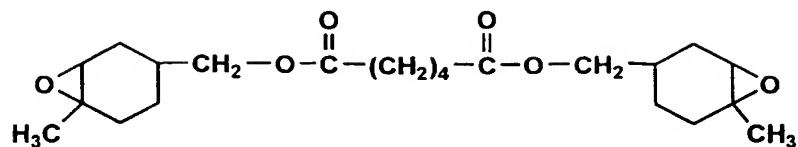
EP-36



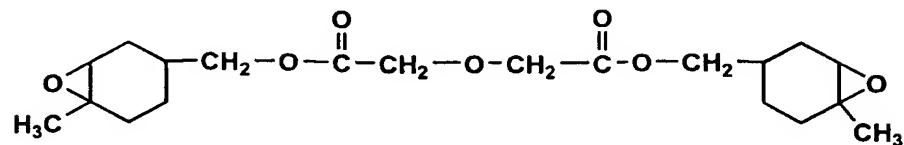
【0101】

【化 2 4】

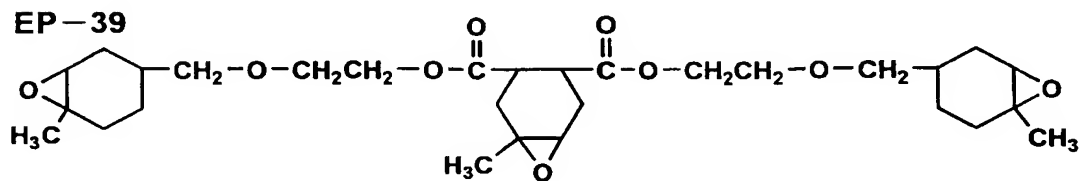
EP-37



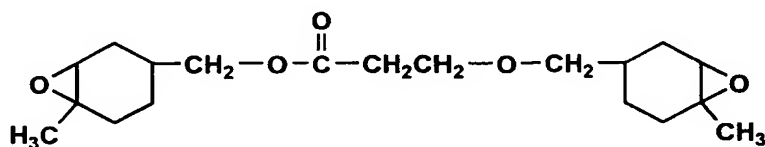
EP-38



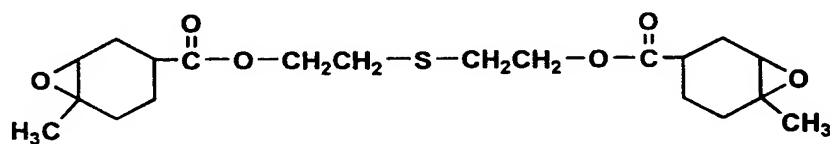
EP-39



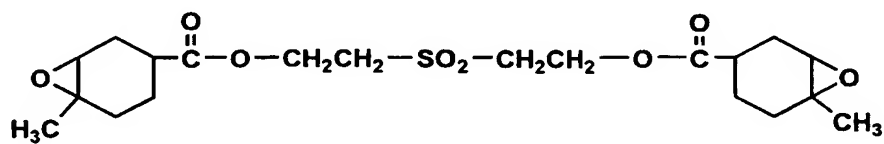
EP-40



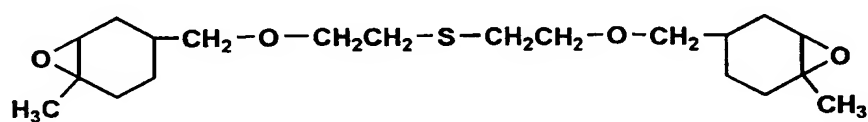
EP-41



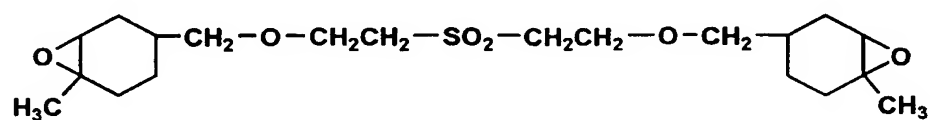
EP-42



EP-43



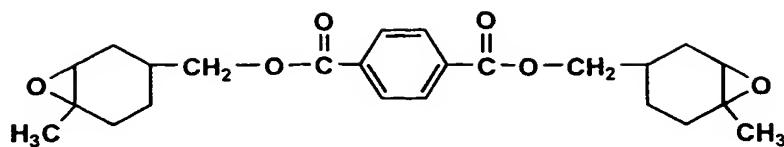
EP-44



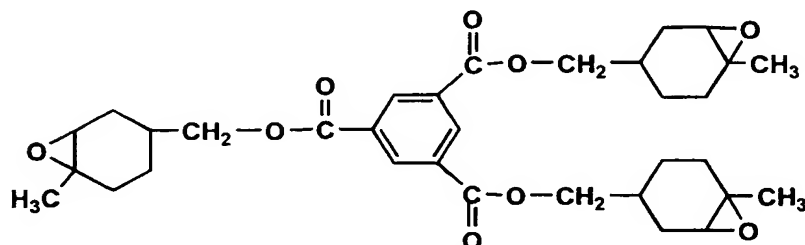
【0102】

【化 25】

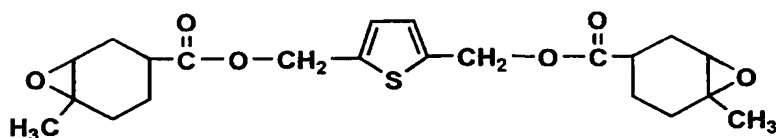
EP-45



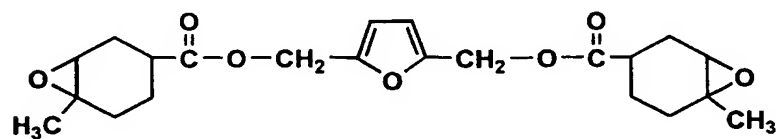
EP-46



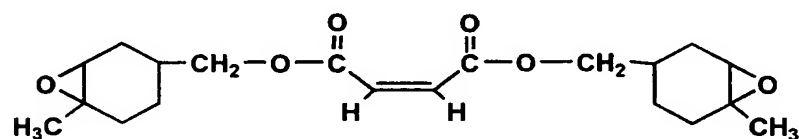
EP-47



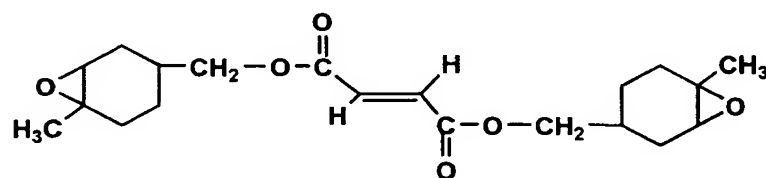
EP-48



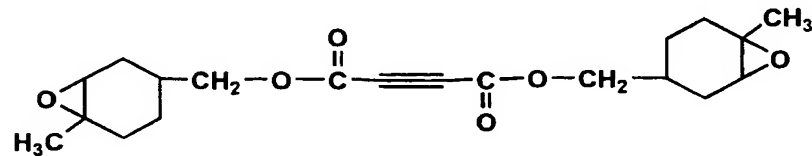
EP-49



EP-50



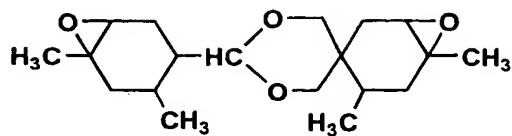
EP-51



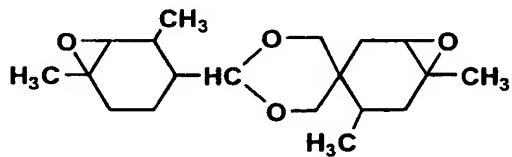
【0103】

【化 26】

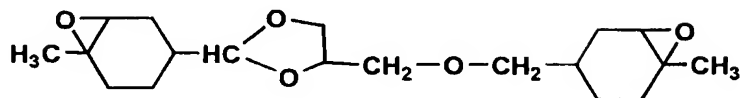
EP-52



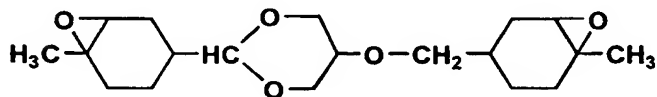
EP-53



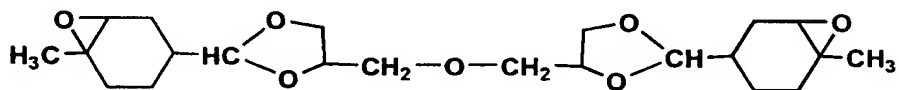
EP-54



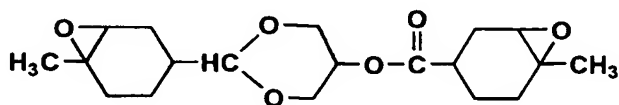
EP-55



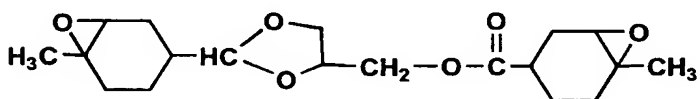
EP-56



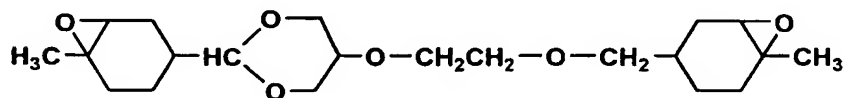
EP-57



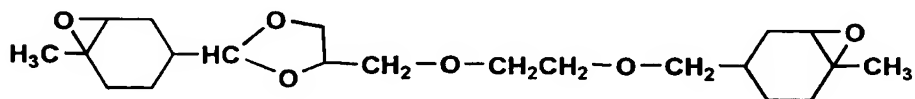
EP-58



EP-59



EP-60



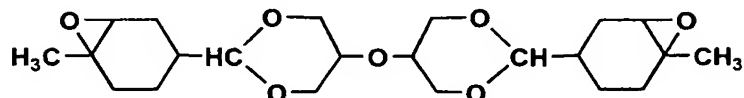
【0104】

【化 27】

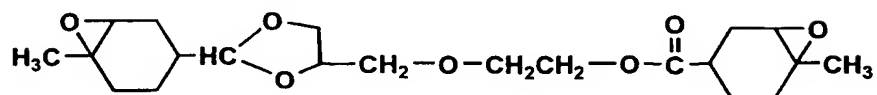
EP-61



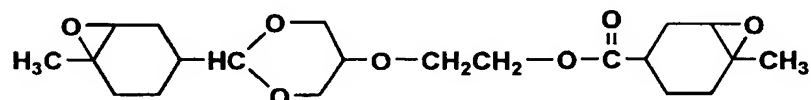
EP-62



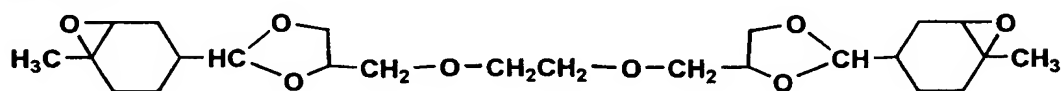
EP-63



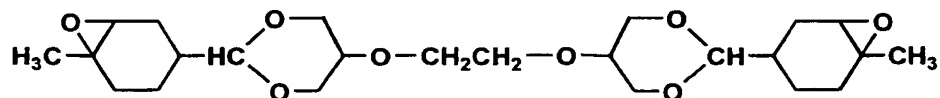
EP-64



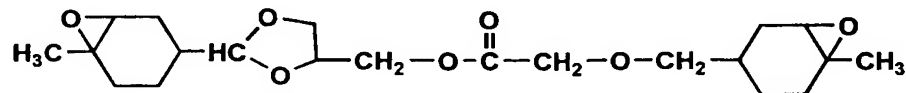
EP-65



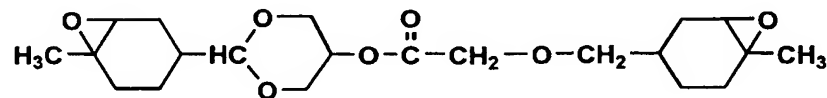
EP-66



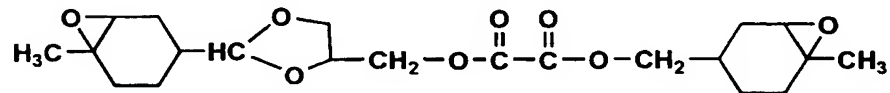
EP-67



EP-68

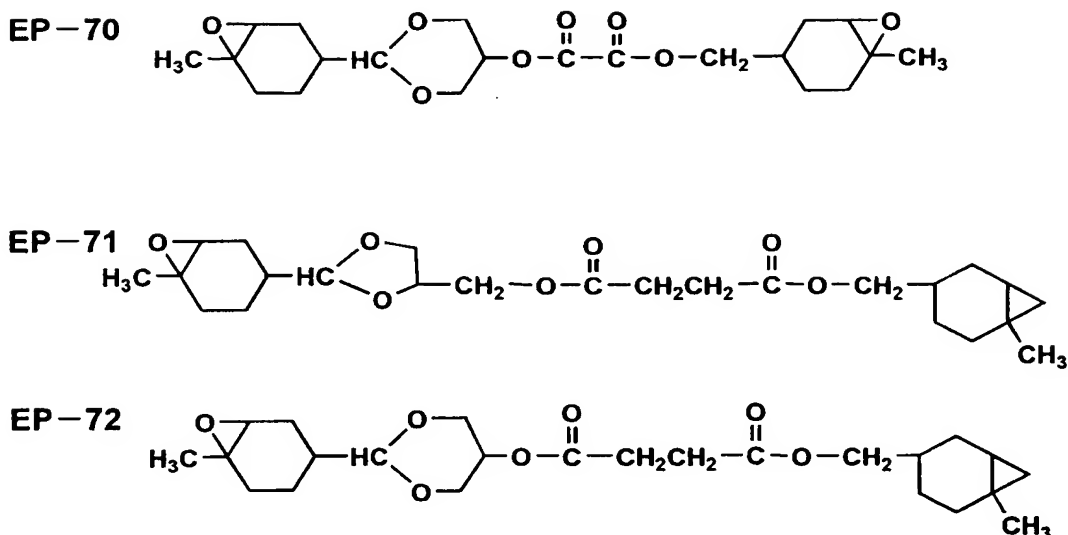


EP-69



【0105】

【化28】



【0106】

本発明に係る上記各脂環式エポキシ化合物においては、分子量を分子内のエポキシ基の総数で除した数値が160～300であることが好ましい。

【0107】

本発明に係る前記一般式(A)、(1)～(6)で表される脂環式エポキシ化合物の合成は、例えば、以下に列挙する特許明細書に記載の方法に準じて行うことができる。

【0108】

- A: 米国特許2,745,847号明細書
- B: 米国特許2,750,395号明細書
- C: 米国特許2,853,498号明細書
- D: 米国特許2,853,499号明細書
- E: 米国特許2,863,881号明細書

以下に、上記特許明細書に記載されている方法に準じて、上記例示化合物の合成例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0109】

(合成例1)

例示化合物EP-9: Ethylenglycol-bis-(4-methyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate)の合成

〈Methyl-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate)の合成〉

公知のDiels-Alder反応によって、イソプレンとアクリル酸メチルを原料に、Methyl-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate)を合成した。反応は、文献(J. Organomet. Chem., 285, 1985, 333-342, J. Phys. Chem., 95, 5, 1992, 2293-2297, Acta. Chem. Scand., 47, 6, 1993, 581-591)あるいは米国特許第1,944,731号明細書等に記載された条件に準じた反応条件で行ない、高収率で目的の化合物を得た。

【0110】

〈Ethylenglycol-bis-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate)の合成〉

Methyl-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate)の340g(2mol)と、エチレングリコール62g(1mol)とにトルエン

スルホン酸 1 水和物 1 g を添加し、80～90℃で8時間反応した。反応液を重曹水で洗浄した後、減圧蒸留を行い、目的の化合物を得た。収率は92%だった。

【0111】

〈例示化合物 EP-9 の合成〉

Ethylenglycol-bis-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) の 306 g (1 mol) を 2 L の三頭フラスコに入れ、内温を 35～40℃に保ったまま、過酢酸含有率が 25 質量%のアセトン溶液 770 g (過酢酸 192 g (2.5 mol)) を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で 4 時間後反応した。反応液は -11℃で一晩保存した後、過酢酸の残量を調べ理論量の 98%以上が反応していることを確認した。

【0112】

次いで、反応液をトルエン 1 L で希釈し、水流アスピレーターによる減圧下で 50℃に加熱し溜出物がなくなるまで低沸点成分を溜去し除去した。残った反応組成物を減圧蒸留し、目的の例示化合物 EP-9 を得た。収率は 78%であった。

【0113】

得られた例示化合物 EP-9 の構造は、NMR、MASS 分析で確認した。

【0114】

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.31 (s, 6H, CH₃-)、1.45～2.50 (m, 14H, シクロヘキサン環)、3.10 (m, 2H, エポキシ根元)、4.10 (s, 4H, -CH₂-O-)

(合成例 2)

例示化合物 EP-12: Propane-1, 2-diol-bis-(4-methyl-3, 4-epoxy-cyclohexanecarboxylate) の合成

〈Propane-1, 2-diol-bis-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) の合成〉

Methyl-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) の 340 g (2 mol) と、Propane-1, 2-diol の 76 g (1 mol) にトルエンスルホン酸 1 水和物 1 g を添加し、80～90℃で8時間反応した。反応液を重曹水で洗浄した後、減圧蒸留を行い目的の化合物を得た。収率は 90%だった。

【0115】

〈例示化合物 EP-12 の合成〉

Propane-1, 2-diol-bis-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) の 320 g (1 mol) を 2 L の三頭フラスコに入れ、内温を 35～40℃に保ったまま、過酢酸含有率が 25 質量%のアセトン溶液 770 g (過酢酸 192 g (2.5 mol)) を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で 4 時間後反応した。反応液は -11℃で一晩保存した後、過酢酸の残量を調べ理論量の 98%以上が反応していることを確認した。

【0116】

次いで、反応液をトルエン 1 L で希釈し、水流アスピレーターによる減圧下で 50℃に加熱し溜出物がなくなるまで低沸点成分を溜去し除去した。

【0117】

残った反応組成物を減圧蒸留し、目的の例示化合物 EP-12 を得た。収率は 75%だった。

【0118】

得られた例示化合物 EP-12 の構造は、NMR、MASS 分析で確認した。

【0119】

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.23 (d, 3H, CH₃-)、1.31 (s, 6H, CH₃-)、1.45～2.50 (m, 14H, シクロヘキサン環)、3.15 (m, 2H, エポキシ根元)、4.03 (m, 1H, -O-CH₂-)、4.18 (m, 1H, -O-CH₂-)、5.15 (m, 1H, >CH-O-)

(合成例 3)

例示化合物 EP-17: 2, 2-Dimethyl-propane-1, 3-diol-bis-(4-methyl-3, 4-epoxy-cyclohexanecarboxylate) の合成

〈2, 2-Dimethyl-propane-1, 3-diol-bis-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) の合成〉

Methyl-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) の 340 g (2 mol) と、2, 2-Dimethyl-propane-1, 3-diol の 104 g (1 mol) とに、トルエンスルホン酸 1 水和物 1 g を添加し 80 ~ 90 °C で 12 時間反応した。反応液を重曹水で洗浄した後、減圧蒸留を行い目的の化合物を得た。収率は 86 % だった。

【0120】

〈例示化合物 EP-17 の合成〉

2, 2-Dimethyl-propane-1, 3-diol-bis-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) の 348 g (1 mol) を 2 L の三頭フラスコに入れ、内温を 40 °C に保ったまま、過酢酸含有率が 25 質量% のアセトン溶液 770 g (過酢酸 192 g (2.5 mol)) を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で 4 時間後反応した。反応液は -11 °C で一晩保存した後、過酢酸の残量を調べ理論量の 98 % 以上が反応していることを確認した。

【0121】

次いで、反応液をトルエン 1 L で希釈し、水流アスピレーターによる減圧下で 50 °C に加熱し溜出物がなくなるまで低沸点成分を溜去し除去した。

【0122】

残った反応組成物を減圧蒸留し、目的の例示化合物 EP-17 を得た。収率は 70 % だった。

【0123】

例示化合物 EP-17 の構造は、NMR、MASS 分析で確認した。

【0124】

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.96 (s, 6H, CH₃-)、1.31 (s, 6H, CH₃-)、1.45~2.50 (m, 14H, シクロヘキサン環)、3.00 (m, 2H, エポキシ根元)、3.87 (s, 4H, -O-CH₂-)

(合成例 4)

例示化合物 EP-31: 1, 3-Bis-(4-methyl-3, 4-epoxy-cyclohexylmethyloxy)-2-propanol の合成

〈4-Methyl-3-cyclohexenylmethanol の合成〉

公知の Diels-Alder 反応によって、イソプレンとアクロレインを原料に、4-Methyl-3-cyclohexenyl aldehyde を合成した。反応は、文献 (J. Amer. Chem. Soc., 119, 15, 1997, 3507-3512; Tetrahedron Lett., 40, 32, 1999, 5817-5822) 等に記載された条件に準じた反応条件で行ない、高収率で目的の化合物を得た。次いで、この化合物を還元することで 4-Methyl-3-cyclohexenylmethanol を高収率で合成した。

【0125】

〈1, 2-Bis-(4-methyl-3-cyclohexenylmethyloxy)-2-propanol の合成〉

4-Methyl-3-cyclohexenylmethanol の 284 g (2 mol) と、エピクロルヒドリンを 92 g (1 mol) 含むアセトン 1 L 溶液に炭酸カリウムを 305 g (2.2 mol) 添加し、50 °C で 8 時間反応した。析出した塩をろ過によって除去し、反応液を減圧濃縮した後、残った粗生物の減圧蒸留を行い目的の化合物を得た。収率は 90 % だった。

【0126】

〈例示化合物EP-31の合成〉

1, 2-Bis-(4-methyl-3-cyclohexenylmethoxy)-2-propanolの308g (1mol) を2Lの三頭フラスコに入れ、内温を35~40℃に保ったまま、過酢酸含有率が25質量%のアセトン溶液770g (過酢酸192g (2.5mol)) を4時間かけて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で4時間後反応した。反応液は-11℃で一晩保存した後、過酢酸の残量を調べ理論量の98%以上が反応していることを確認した。

【0127】

次いで、反応液をトルエン1Lで希釈し、水流アスピレーターによる減圧下で50℃に加熱し溜出物がなくなるまで低沸点成分を溜去し除去した。

【0128】

残った反応組成物を減圧蒸留し、目的の例示化合物EP-31を得た。収率は83%だった。

【0129】

例示化合物EP-31の構造は、NMR、MASS分析で確認した。

【0130】

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.31 (s, 6H, CH₃-)、1.4~2.0 (m, 14H, シクロヘキサン環)、2.7 (s, 1H, -OH)、3.10 (m, 2H, エポキシ根元)、3.45 (d, 4H, -CH₂-O-)、3.50 (m, 4H, -CH₂-O-)、3.92 (m, 1H, >CH-)

(合成例5)

例示化合物EP-35: Bis-(4-methyl-3, 4-epoxy-cyclohexylmethyl) oxalateの合成

〈Bis-(4-methyl-3-cyclohexenylmethyl) succinateの合成〉

4-Methyl-3-cyclohexenylmethanolの284g (2mol) と、コハク酸無水物を100g (1mol) 含むトルエン1L溶液とに、トルエンスルホン酸1水和物5gを添加し、生成する水を水分離装置で除去しながら110~120℃で8時間反応した。反応液を重曹水で洗浄した後、減圧濃縮でトルエンを溜去した。残った粗生物の減圧蒸留を行い目的の化合物を得た。収率は90%だった。

【0131】

〈例示化合物EP-35の合成〉

Bis-(4-methyl-3-cyclohexenylmethyl) succinateの335g (1mol) を2Lの三頭フラスコに入れ、内温を35~40℃に保ったまま、過酢酸含有率が25質量%のアセトン溶液770g (過酢酸192g (2.5mol)) を4時間かけて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で4時間後反応した。反応液は-11℃で一晩保存した後、過酢酸の残量を調べ理論量の98%以上が反応していることを確認した。

【0132】

次いで、反応液をトルエン1Lで希釈し、水流アスピレーターによる減圧下で50℃に加熱し、溜出物がなくなるまで低沸点成分を溜去し除去した。

【0133】

残った反応組成物を減圧蒸留し、例示化合物EP-35を得た。収率は75%だった。

【0134】

例示化合物EP-35の構造は、NMR、MASS分析で確認した。

【0135】

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.31 (s, 6H, CH₃-)、1.4~2.0 (m, 14H, シクロヘキサン環)、3.10 (m, 2H, エポキシ根元)、2.62 (s, 4H, -CH₂-CO-)、4.05 (d, 4H, -CH₂-O-)

その他の上記で列挙した本発明に係る各脂環式エポキシド化合物も、上記の方法と同様にして収率良く合成できる。

【0136】

〔オキセタン化合物〕

オキセタン化合物としては、従来公知のオキセタン化合物を用いることができるが、特に2位が置換されていないオキセタン化合物を併用することで、感度向上効果あるいは硬化膜物性の改良効果を得ることができ好ましい。

【0137】

以下、2位が置換されていないオキセタン化合物について説明する。

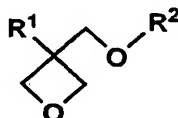
【0138】

2位が置換されていないオキセタン化合物の一例としては、下記一般式(101)で示される化合物が挙げられる。

【0139】

【化29】

一般式(101)



【0140】

一般式(101)において、 R^1 は水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。 R^2 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数2～6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素数2～6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の炭素数2～6個のアルコキシカルボニル基、またはエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基等の炭素数2～6個のN-アルキルカルバモイル基等である。本発明で使用するオキセタン化合物としては、1個のオキセタン環を有する化合物を使用することが、得られる組成物が粘着性に優れ、低粘度で作業性に優れるため、特に好ましい。

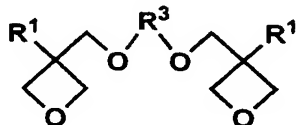
【0141】

2個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式(102)で示される化合物等が挙げられる。

【0142】

【化30】

一般式(102)



【0143】

一般式(102)において、 R^1 は上記一般式(101)におけるそれと同様の基である。 R^3 は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状または分枝状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状または分枝

状ポリ（アルキレンオキシ）基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状または分枝状不飽和炭化水素基、またはカルボニル基またはカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、カルバモイル基を含むアルキレン基等である。

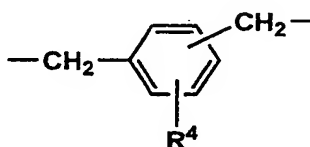
【0144】

また、 R^3 としては、下記一般式（103）、（104）及び（105）で示される基から選択される多価基も挙げることができる。

【0145】

【化31】

一般式(103)



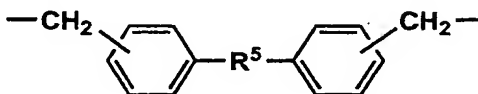
【0146】

一般式（103）において、 R^4 は水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、またはカルバモイル基である。

【0147】

【化32】

一般式(104)



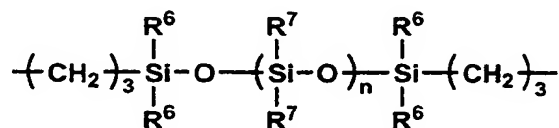
【0148】

一般式（104）において、 R^5 は酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、SO₂、C(CF₃)₂、またはC(CH₃)₂を表す。

【0149】

【化33】

一般式(105)



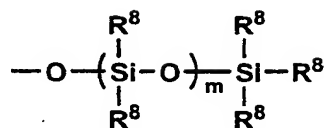
【0150】

一般式（105）において、 R^6 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 n は0～2000の整数である。 R^7 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 R^7 としては、更に下記一般式（106）で示される基から選択される基も挙げることができる。

【0151】

【化34】

一般式(106)



【0152】

一般式(106)において、 R^8 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 m は0～100の整数である。

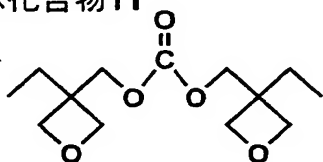
【0153】

2個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

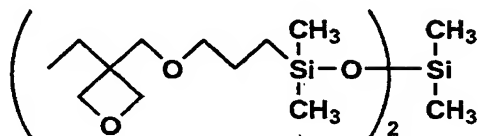
【0154】

【化35】

例示化合物11



例示化合物12



【0155】

例示化合物11は、前記一般式(102)において、 R^1 がエチル基、 R^3 がカルボキシル基である化合物である。また、例示化合物12は、前記一般式(102)において、 R^1 がエチル基、 R^3 が前記一般式(105)で R^6 及び R^7 がメチル基、 n が1である化合物である。

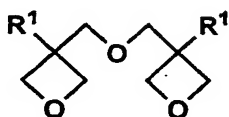
【0156】

2個のオキセタン環を有する化合物において、上記の化合物以外の好ましい例としては、下記一般式(107)で示される化合物がある。

【0157】

【化36】

一般式(107)



【0158】

一般式(107)において、 R^1 は前記一般式(101)の R^1 と同義である。

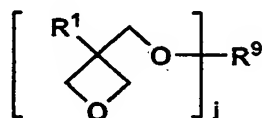
【0159】

また、3～4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式(108)で示される化合物が挙げられる。

【0160】

【化37】

一般式(108)



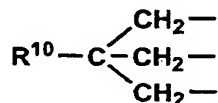
【0161】

一般式(108)において、 R^1 は前記一般式(101)における R^1 と同義である。 R^9 としては、例えば、下記A～Cで示される基等の炭素数1～12の分枝状アルキレン基、下記Dで示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基または下記Eで示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。 j は3または4である。

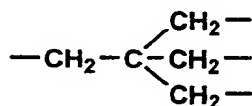
【0162】

【化38】

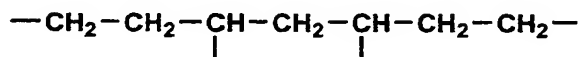
A



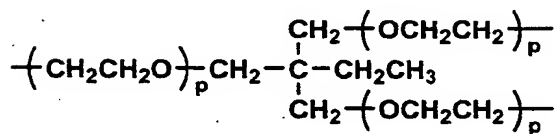
B



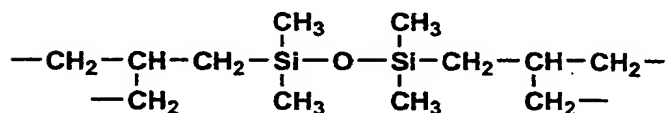
C



D



E



【0163】

上記Aにおいて、 R^{10} はメチル基、エチル基またはプロピル基等の低級アルキル基であ

る。また、上記Dにおいて、p は 1 ～ 10 の整数である。

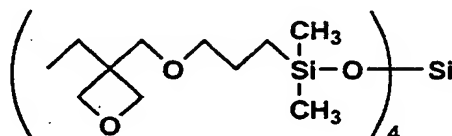
【0164】

3 ～ 4 個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、例示化合物 13 が挙げられる。

【0165】

【化39】

例示化合物13



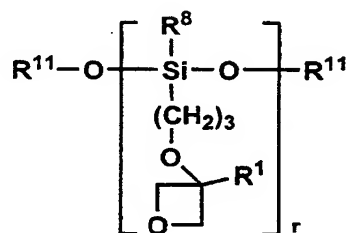
【0166】

更に、上記説明した以外の 1 ～ 4 個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記一般式 (109) で示される化合物が挙げられる。

【0167】

【化40】

一般式(109)



【0168】

一般式 (109) において、 R^8 は前記一般式 (106) の R^8 と同義である。 R^{11} はメチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基またはトリアルキルシリル基であり、 r は 1 ～ 4 である。

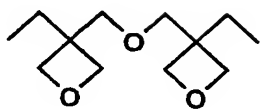
【0169】

本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物がある。

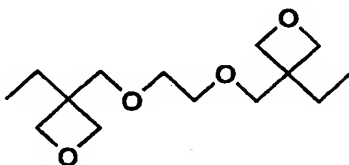
【0170】

【化 4 1】

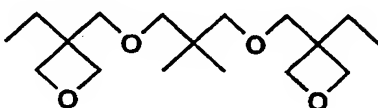
例示化合物14



例示化合物15



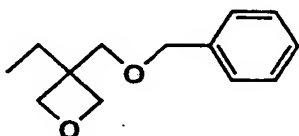
例示化合物16



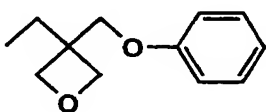
【0 1 7 1】

【化 4 2】

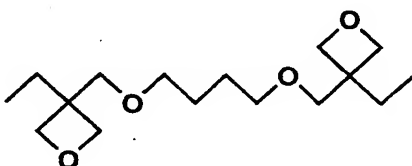
例示化合物17



例示化合物18



例示化合物19



【0 1 7 2】

上述したオキセタン環を有する各化合物の製造方法は、特に限定されず、従来知られた方法に従えばよく、例えば、パティソン (D. B. Pattison, J. Am. Chem. Soc., 3455, 79 (1957)) が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。

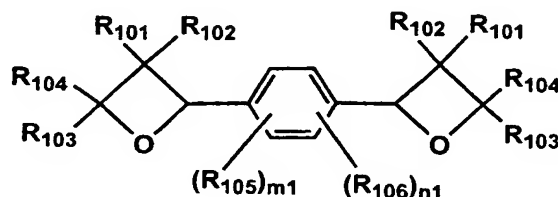
【0173】

さらなる感度向上効果あるいは効果膜物性向上効果あるいは環境湿度変動耐性向上効果を得るために、下記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) または (V) で表されるオキセタン化合物を含有していてもよい。

【0174】

【化43】

一般式(I)



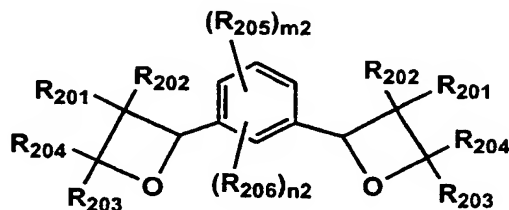
【0175】

(一般式 (I) において、 $R_{101} \sim R_{104}$ は水素原子または置換基を表す。 R_{105} は置換、無置換のアルコキシ基、または置換、無置換のアリールオキシ基を表し、 $m1$ は 0、1 または 2 を表す。 R_{106} は置換基を表し、 $n1$ は 0 ~ 3 を表す。)

【0176】

【化44】

一般式(II)



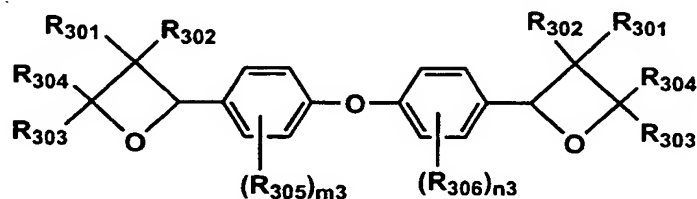
【0177】

(一般式 (II) において、 $R_{201} \sim R_{204}$ は水素原子または置換基を表す。 R_{205} は置換、無置換のアルコキシ基、または置換、無置換のアリールオキシ基を表し、 $m2$ は 0、1 または 2 を表す。 R_{206} は置換基を表し、 $n2$ は 0 ~ 3 を表す。)

【0178】

【化45】

一般式(III)



【0179】

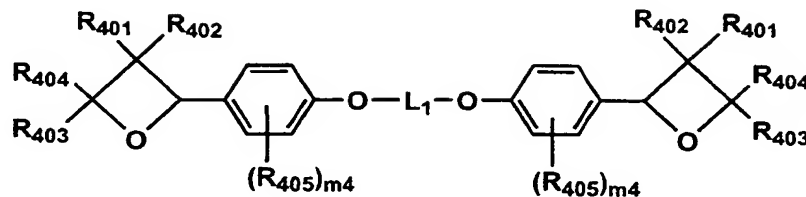
(一般式 (III) において、 $R_{301} \sim R_{304}$ は水素原子または置換基を表す。 R_{305} 、 R_{306}

は置換基を表し、 m_3 、 n_3 は0～4を表す。)

【0180】

【化46】

一般式(IV)



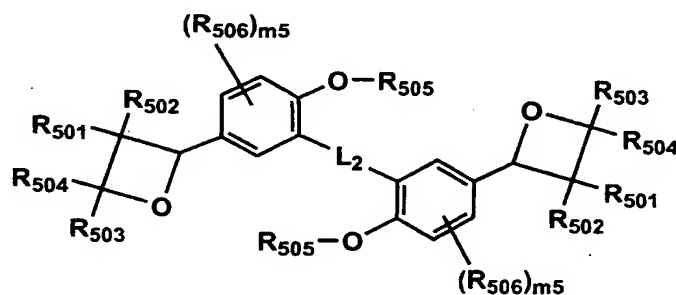
【0181】

(一般式(IV)において、 $R_{401} \sim R_{404}$ は水素原子または置換基を表す。 R_{405} は置換基を表し、 m_4 は0～4を表す。 L_1 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15の2価の連結基を表す。)

【0182】

【化47】

一般式(V)



【0183】

(一般式(V)において、 $R_{501} \sim R_{504}$ は水素原子または置換基を表す。 R_{505} は置換、無置換のアルキル基を表す。 R_{506} は置換基を表し、 m_5 は0～3を表す。 L_2 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15の2価の連結基、または酸素原子を表す。)

一般式(I)の $R_{101} \sim R_{104}$ 、一般式(II)の $R_{201} \sim R_{204}$ 、一般式(III)の $R_{301} \sim R_{304}$ 、一般式(IV)の $R_{401} \sim R_{405}$ 、一般式(V)の $R_{501} \sim R_{504}$ で表される置換基の例としては、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)、炭素数1～6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等)、炭素数3～6個のシクロアルキル基(例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1～6個のアルケニル基(例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基等)、炭素数1～6個のアルキニル基(例えば、アセチレニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基等)、炭素数1～6個のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i so-プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 t ert-ブトキシ基等)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基

、tert-ブトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0184】

R₁₀₁とR₁₀₂、R₁₀₃とR₁₀₄、R₂₀₁とR₂₀₂、R₂₀₃とR₂₀₄、R₃₀₁とR₃₀₂、R₃₀₃とR₃₀₄、R₄₀₁とR₄₀₂、R₄₀₃とR₄₀₄、R₅₀₁とR₅₀₂、R₅₀₃とR₅₀₄のように同一炭素上の2つの置換基が互いに末端で結合して2価の基となり環を形成してもよい。

【0185】

これらの基は更に置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)、炭素数1~6個のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。置換基として好ましいのは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基である。

【0186】

これらのオキセタン化合物は、オキセタン環の3位には1つ以上の置換基を有するのが好ましい。好ましい置換基としては、炭素数1~6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等)、炭素数3~6個のシクロアルキル基(例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1~6個のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基等)等が挙げられる。これらは更に置換されていてもよく、置換基として好ましいのは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基である。

【0187】

これらのオキセタン化合物は、3位に置換、無置換のアルキル基が置換されているのが好ましく、2つのアルキル基で置換されることでオキセタンの3位が3級の炭素になることがより好ましい。アルキル基の置換基として好ましいものは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基である。

【0188】

これらのオキセタン化合物は、4位に電子吸引性基を置換することで、より反応性を高くすることが可能である。電子吸引性基とはハメットの置換基定数 σ_p が正の値を取る置換基のことであり、電子吸引性基の具体例としては、-NO₂、-CN、-SO₂-Alkyl、-SO₂-Aryl、-CO-Alkyl、-CO-Aryl、-CO-O-Alkyl、-CO-O-Aryl、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子)が挙げられる。本発明のオキセタン化合物において4位の置換基として好ましい電子吸引性基は、 α ~ γ 位の炭素原子上に前記の電子吸引性基の置換したアルキル基であり、特にフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

【0189】

[ビニルエーテル化合物]

本発明の活性エネルギー線硬化組成物はさらにビニルエーテル化合物を含有していてもよい。

【0190】

ビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピ

レングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジまたはトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル-*O*-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

【0191】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジまたはトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

【0192】

〔光酸発生剤〕

本発明の活性エネルギー線硬化組成物においては、上記説明した一般式(A)、(1)～(6)で表される脂環式エポキシ化合物と共に、活性エネルギー線照射により酸を発生する光酸発生剤を含有することが好ましい。

【0193】

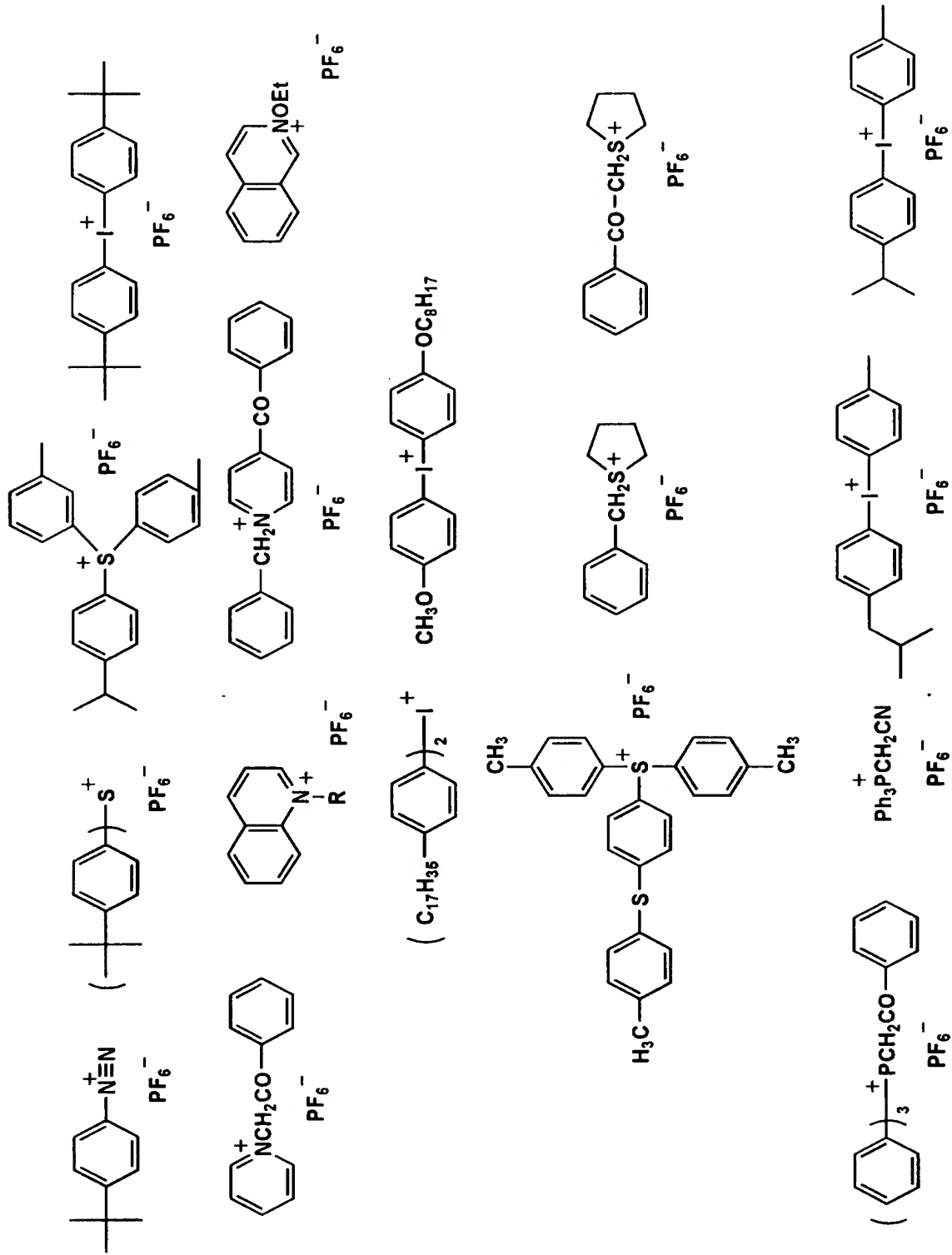
例えば、化学増幅型フォトリソストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる(有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版(1993年)、187～192ページ参照)。本発明に好適な化合物の例を以下に挙げる。

【0194】

第1に、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム等の芳香族オニウム化合物の $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 塩、 $CF_3SO_3^-$ 塩等のスルホン酸塩を挙げることができる。対アニオンとしてボレート化合物をもつもの及び PF_6^- 塩が酸発生能力が高く好ましい。オニウム化合物の具体的な例を以下に示す。

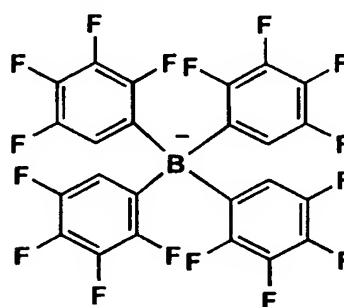
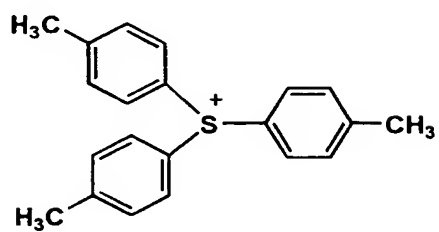
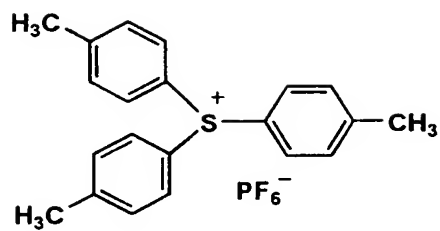
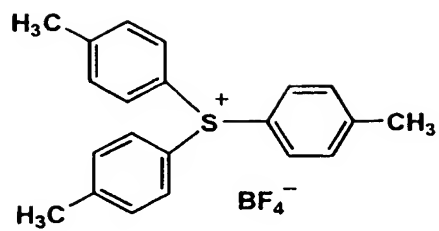
【0195】

【化 4 8】



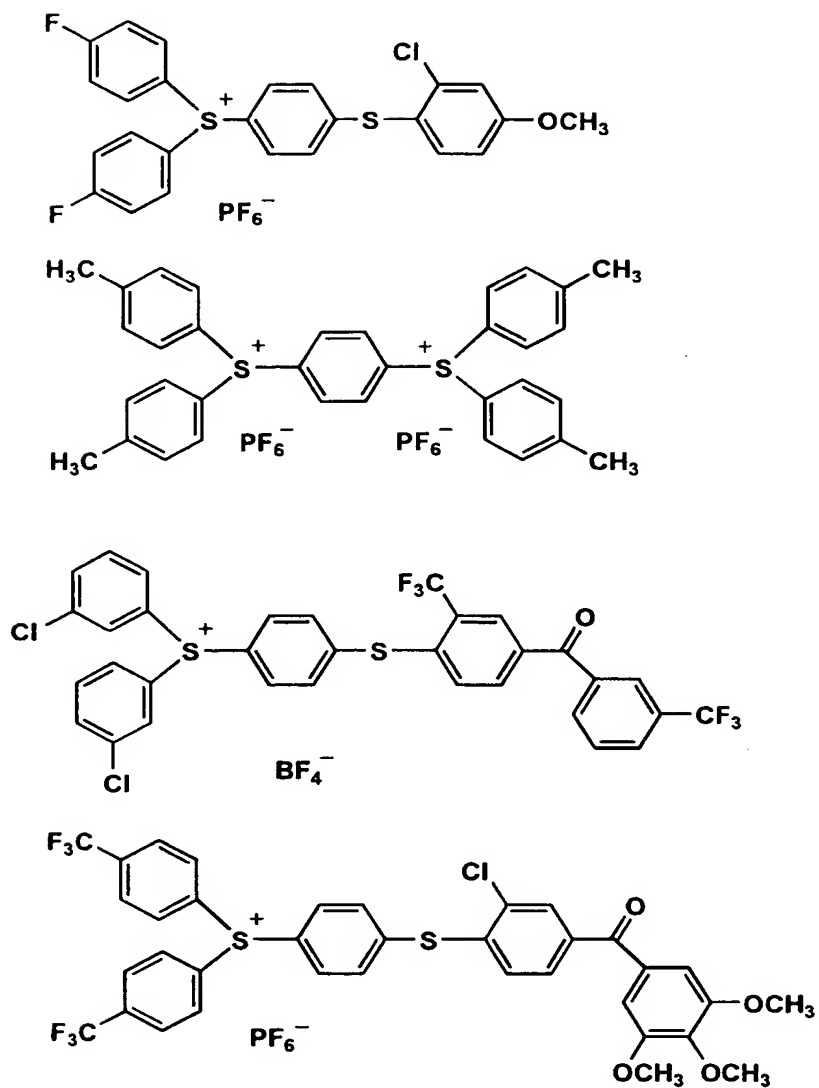
【 0 1 9 6 】

【化 49】



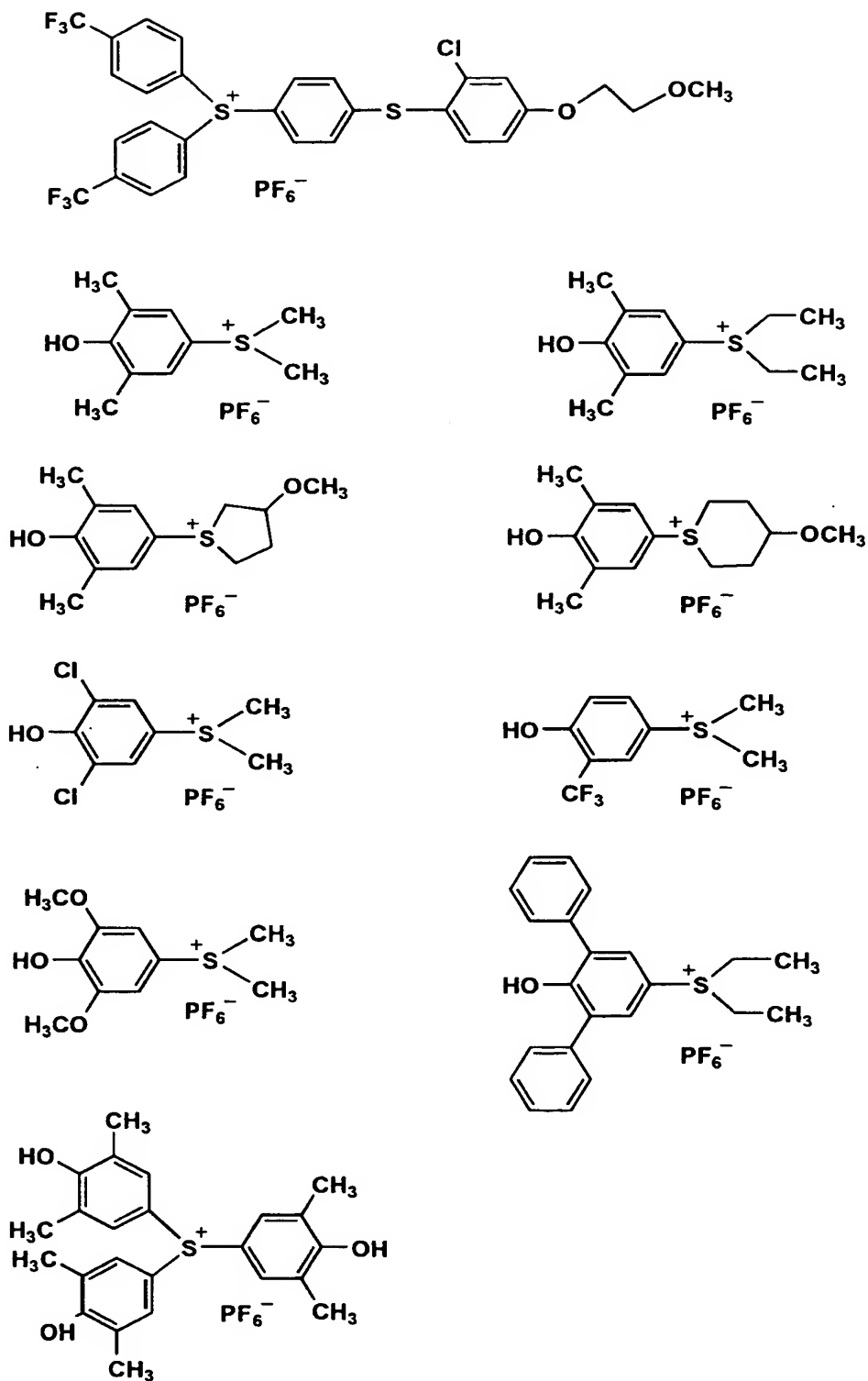
【0197】

【化 50】



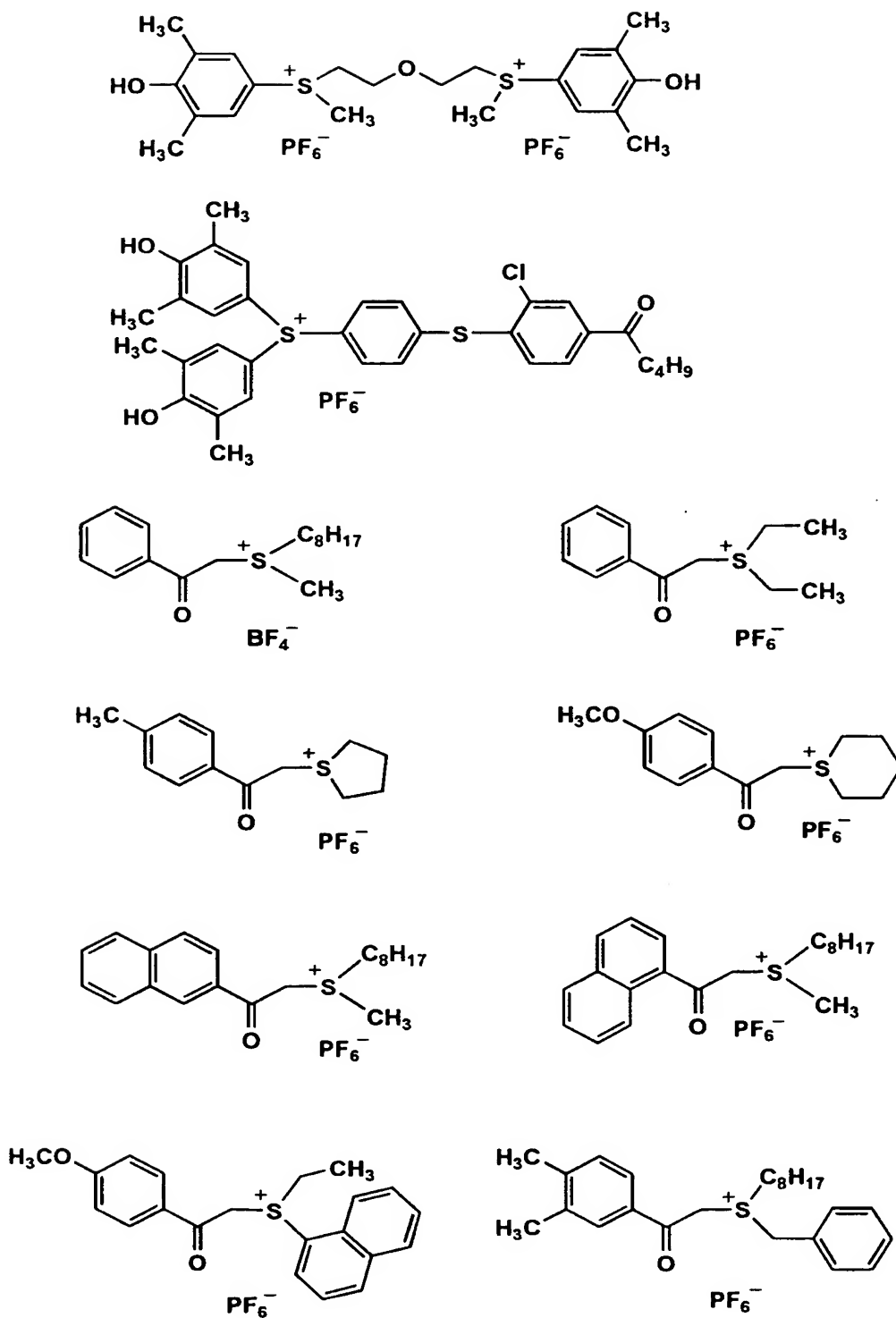
【0198】

【化 5 1】



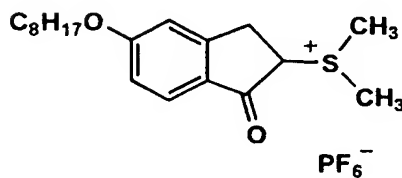
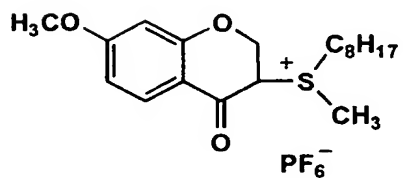
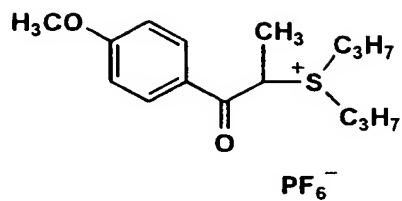
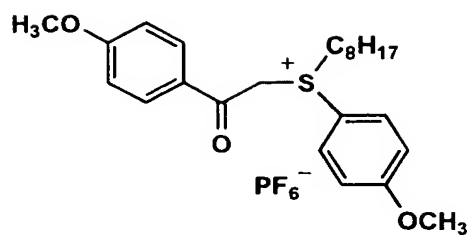
【0199】

【化 5 2】



【0200】

【化 5 3】

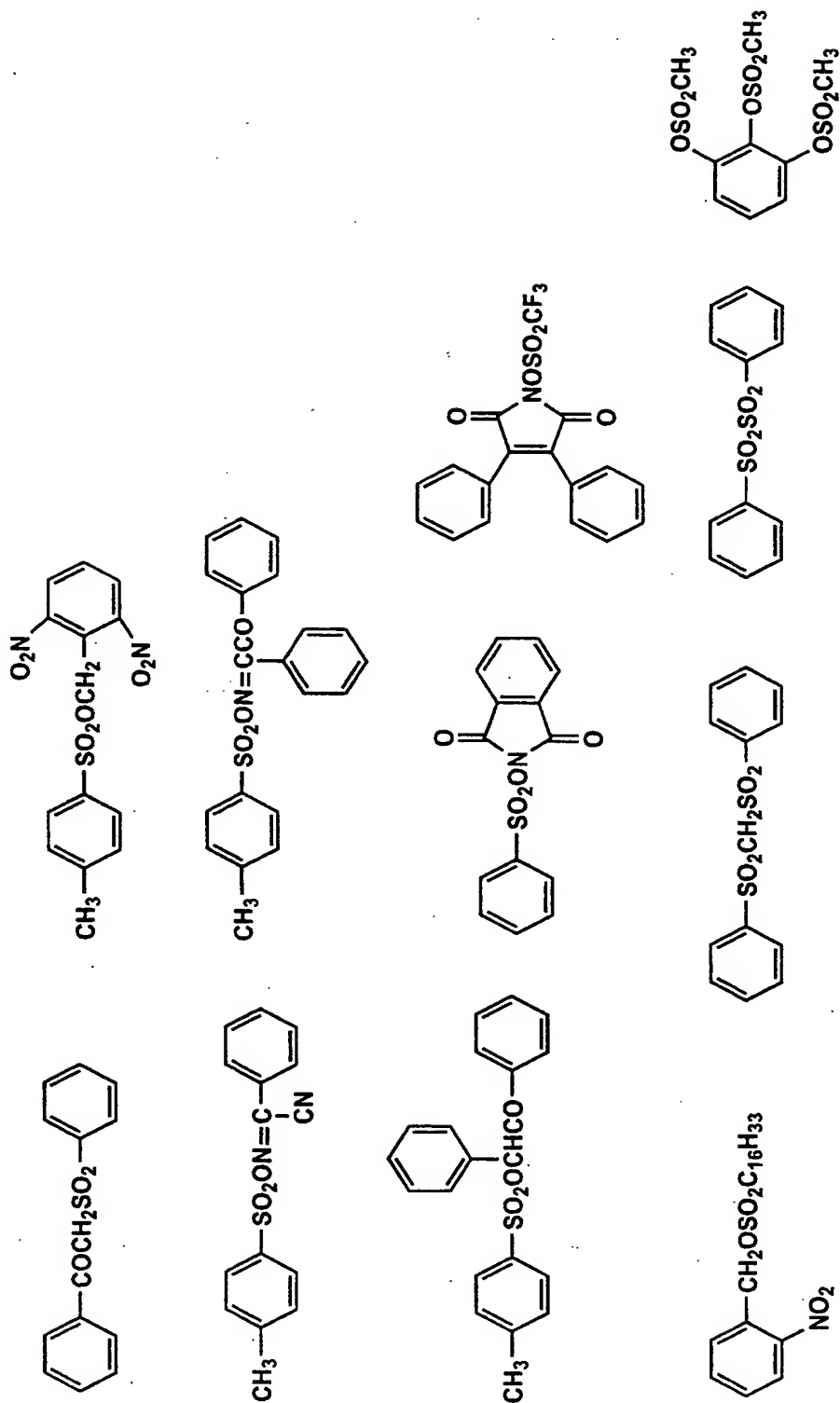


【0201】

第2に、スルホン酸を発生するスルホン化物を挙げることができる。具体的な化合物を以下に例示する。

【0202】

【化 5 4】

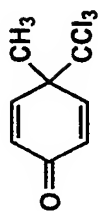
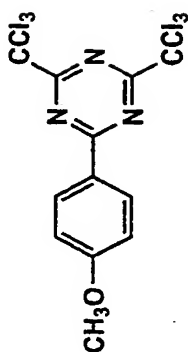
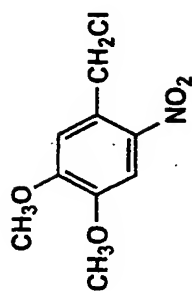
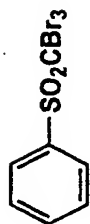


【 0 2 0 3 】

第3に、ハロゲン化水素を発生するハロゲン化物も用いることができる。以下に具体的な化合物を例示する。

【 0 2 0 4 】

【化 5 5】

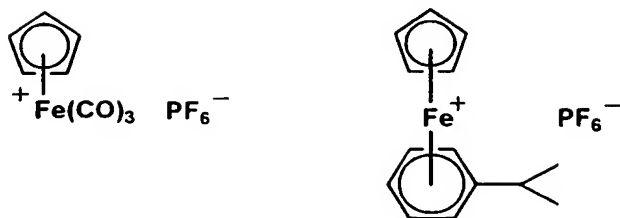


【 0 2 0 5 】

第4に、鉄アレン錯体を挙げるができる。以下に具体的な化合物を例示する。

【 0 2 0 6 】

【化56】



【0207】

〔光重合促進剤〕

光重合促進剤としては、アントラセン、アントラセン誘導体（例えば、旭電化工業社製のアデカオプトマーSP-100）、フェノチアジン（10H-フェノチアジン）、フェノチアジン誘導体（例えば、10-メチルフェノチアジン、10-エチルフェノチアジン、10-デシルフェノチアジン、10-アセチルフェノチアジン、10-デシルフェノチアジン-5-オキシド、10-デシルフェノチアジン-5,5-ジオキシド、10-アセチルフェノチアジン-5,5-ジオキシド等）が挙げられる。これらの光重合促進剤は1種または複数を組み合わせて使用することができる。

【0208】

本発明の活性エネルギー線硬化組成物には、上記説明した構成要素の他に、各種の添加剤を用いることができる。

【0209】

本発明の活性エネルギー線硬化組成物をインクジェット用インク（以下、単にインクともいう）として用いる場合には色材を使用する。色材としては、重合性化合物の主成分に溶解または分散できる色材が使用できるが、耐候性の点から顔料が好ましい。

【0210】

本発明で好ましく用いることのできる顔料を、以下に列挙する。

【0211】

C. I. Pigment Yellow-1、3、12、13、14、17、81、83、87、95、109、42、

C. I. Pigment Orange-16、36、38、

C. I. Pigment Red-5、22、38、48:1、48:2、48:4、49:1、53:1、57:1、63:1、144、146、185、101、

C. I. Pigment Violet-19、23、

C. I. Pigment Blue-15:1、15:3、15:4、18、60、27、29、

C. I. Pigment Green-7、36、

C. I. Pigment White-6、18、21、

C. I. Pigment Black-7

上記顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。また、顔料の分散を行う際に分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、高分子分散剤を用いることが好ましく、高分子分散剤としてはAvecia社のSolspenseシリーズが挙げられる。また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤及び分散助剤は、顔料100質量部に対し、1～50質量部添加することが好ましい。分散媒体は、溶剤または重合性化合物を用いて行うが、本発明に用いるインクでは、インク着弾直後に反応・硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。溶剤が硬化画像に残ってしまうと、耐溶剤性の劣化、残留する溶剤のVOCの問題が生じる。

よって、分散媒体は溶剤ではなく重合性化合物、その中でも最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適性上好ましい。

【0212】

顔料の分散は、顔料粒子の平均粒径を $0.08 \sim 0.5 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、最大粒径は $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ となるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を適宜設定する。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性及び硬化の感度を維持することができる。

【0213】

本発明のインクにおいては、色材濃度として、インク全体の $1 \sim 10$ 質量%であることが好ましい。

【0214】

本発明においては、吐出安定性、保存性を向上させる目的で、熱塩基発生剤も用いることができる。熱塩基発生剤としては、例えば、加熱により脱炭酸して分解する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転位、ベックマン転位等の反応により分解してアミン類を放出する化合物や、加熱により何らかの反応を起こして塩基を放出するものが好ましく用いられる。具体的には、英国特許第 998, 949 号記載のトリクロロ酢酸の塩、米国特許第 4,060, 420 号に記載のアルファースルホニル酢酸の塩、特開昭 59-157637 号に記載のプロピール酸類の塩、2-カルボキシカルボキサミド誘導体、特開昭 59-168440 号に記載の塩基成分に有機塩基の他にアルカリ金属、アルカリ土類金属を用いた熱分解性酸との塩、特開昭 59-180537 号に記載のロッセン転位を利用したヒドロキサムカルバメート類、加熱によりニトリルを生成する特開昭 59-195237 号に記載のアルドキシムカルバメート類等が挙げられる。その他、英国特許第 998, 945 号、米国特許第 3,220, 846 号、英国特許第 279, 480 号、特開昭 50-22625 号、同 61-32844 号、同 61-51139 号、同 61-52638 号、同 61-51140 号、同 61-53634 号～同 61-53640 号、同 61-55644 号、同 61-55645 号等に記載の熱塩基発生剤が有用である。更に具体的に例を挙げると、トリクロロ酢酸グアニジン、トリクロロ酢酸メチルグアニジン、トリクロロ酢酸カリウム、フェニルスルホニル酢酸グアニジン、p-クロロフェニルスルホニル酢酸グアニジン、p-メタンスルホニルフェニルスルホニル酢酸グアニジン、フェニルプロピオール酸カリウム、フェニルプロピオール酸グアニジン、フェニルプロピオール酸セシウム、p-クロロフェニルプロピオール酸グアニジン、p-フェニレンビスフェニルプロピオール酸グアニジン、フェニルスルホニル酢酸テトラメチルアンモニウム、フェニルプロピオール酸テトラメチルアンモニウムがある。上記の熱塩基発生剤は広い範囲で用いることができる。

【0215】

本発明の活性エネルギー線硬化組成物は、特開平 8-248561 号、同 9-34106 号をはじめとし、既に公知となっている活性エネルギー線の照射で発生した酸により新たに酸を発生する酸増殖剤を含有することも可能である。

【0216】

本発明のインクは、活性エネルギー線硬化性化合物、顔料分散剤と共に、顔料をサンドミル等の通常の分散機を用いてよく分散することにより製造される。予め、顔料高濃度の濃縮液を調製しておき、活性エネルギー線硬化性化合物で希釈することが好ましい。通常の分散機による分散でも十分な分散が可能であり、このため、過剰な分散エネルギーがかからず、多大な分散時間を必要としないため、インク成分の分散時の変質を招きにくく、安定性に優れたインクが調製される。インクは、孔径 $3 \mu\text{m}$ 以下、更には $1 \mu\text{m}$ 以下のフィルターにて濾過することが好ましい。

【0217】

本発明のインクは、 25°C での粘度が $5 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ と高めに調整することが好ましい。 25°C での粘度が $5 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のインクは、特に通常の $4 \sim 10 \text{ KHz}$ の周

波数を有するヘッドから、10～50 KHzの高周波数のヘッドにおいても安定した吐出特性を示す。粘度が5 mPa・s未満の場合は、高周波数のヘッドにおいて、吐出の追従性の低下が認められ、50 mPa・sを越える場合は、加熱による粘度の低下機構をヘッドに組み込んだとしても吐出特性そのものの低下を生じ、吐出の安定性が不良となり、全く吐出できなくなる。

【0218】

また、本発明のインクは、ピエゾヘッドにおいては、10 μ S/cm以下の電導度とし、ヘッド内部での電氣的な腐食のないインクとすることが好ましい。また、コンティニュアスタイプにおいては、電解質による電導度の調整が必要であり、この場合には、0.5 mS/cm以上の電導度に調整する必要がある。

【0219】

本発明においては、インクの25℃における表面張力が、25～40 mN/mの範囲にあることが好ましい。25℃におけるインクの表面張力が25 mN/m未満では、安定した出射が得られにくく、また40 mN/mを越えると所望のドット径を得ることができない。25～40 mN/mの範囲外では、本発明のように、インクの粘度や含水率を制御しながら出射、光照射しても、さまざまな支持体に対して均一ドット径を得ることが困難となる。

【0220】

表面張力を調整するために、必要に応じて、界面活性剤を含有させてもよい。本発明のインクに好ましく使用される界面活性剤としては、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤、重合性基を有する界面活性化合物等が挙げられる。これらの中で特に、シリコーン変性アクリレート、フッ素変性アクリレート、シリコーン変性エポキシ、フッ素変性エポキシ、シリコーン変性オキセタン、フッ素変性オキセタン等、不飽和結合やオキシラン、オキセタン環等重合性基を有する界面活性化合物が好ましい。

【0221】

本発明のインクには、上記説明した以外にさまざまな添加剤を用いることができる。例えば、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類を添加することができる。記録媒体との密着性を改善するため、極微量の有機溶剤を添加することも有効である。この場合、耐溶剤性やVOCの問題が起こらない範囲での添加が有効であり、その使用量は0.1～5%の範囲であり、好ましくは0.1～3%である。また、ラジカル重合性モノマーと開始剤を組み合わせ、ラジカル・カチオンのハイブリッド型硬化インクとすることも可能である。

【0222】

本発明の画像形成方法においては、インクをインクジェット記録方式により記録材料上に吐出、描画し、次いで紫外線等の活性光線を照射してインクを硬化させる。

【0223】

本発明の画像形成方法においては、インク出射時にはインクをインクジェットノズルごと加温し、インク液を低粘度させることが好ましい。加熱温度としては、30～80℃、好ましくは35～60℃である。

【0224】

本発明において、インクが着弾し、活性光線を照射して硬化した後の総インク膜厚が2～20 μ mであることが好ましい。スクリーン印刷分野の活性光線硬化型インクジェット記録では、総インク膜厚が20 μ mを越えているのが現状であるが、記録材料が薄いプラスチック材料であることが多い軟包装印刷分野では、前述した記録材料のカール・しわの問題だけでなく、印刷物全体のこし・質感が変わってしまうという問題があるため使え

ない。また、本発明では、各ノズルより吐出する液滴量が 2 ~ 1 5 p l であることが好ましい。

【0225】

本発明においては、高精細な画像を形成するためには、照射タイミングができるだけ早い方が好ましいが、本発明においては、インクの粘度または含水率が好ましい状態となるタイミングで光照射を開始することが好ましい。詳しくは、発生光線の照射条件として、インク着弾後 0 . 0 0 1 ~ 2 . 0 秒の間に活性光線照射を開始することが好ましく、より好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 0 . 4 秒である。また、0 . 1 ~ 3 秒後、好ましくは 0 . 2 ~ 1 秒以内に、インクの流動性が失われる程度まで光照射を行なった後、終了させることが好ましい。上記条件とすることにより、ドット径の拡大やドット間の滲みを防止することができる。

【0226】

活性光線の照射方法として、その基本的な方法が特開昭 6 0 - 1 3 2 7 6 7 号に開示されている。これによると、記録ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式で記録ヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間を置いて行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。米国特許第 6 , 1 4 5 , 9 7 9 号では、照射方法として、光ファイバーを用いた方法や、コリメートされた光源を記録ヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へ U V 光を照射する方法が開示されている。本発明の画像形成方法においては、これらのいずれの照射方法も用いることができる。

【0227】

また、活性光線を照射を 2 段階に分け、まずインク着弾後 0 . 0 0 1 ~ 2 . 0 秒の間に前述の方法で活性光線を照射し、かつ、全印字終了後、更に活性光線を照射する方法も好ましい態様の 1 つである。活性光線の照射を 2 段階に分けることで、よりインク硬化の際に起こる記録材料の収縮を抑えることが可能となる。

【0228】

活性光線照射で用いる光源の例としては、水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステナーハロゲン複写ランプ高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、無電極 U V ランプ、低圧水銀ランプ、U V レーザー、キセノンフラッシュランプ、捕虫灯、ブラックライト、殺菌灯、冷陰極管、L E D を等があるが、これらに限定されないが、この中でも蛍光管が低エネルギー・低コストであり、好ましい。光源波長としては 2 5 0 ~ 3 7 0 n m 、好ましくは 2 7 0 ~ 3 2 0 n m に発光波長のピークがある光源が、感度の点で好ましい。照度は、1 ~ 3 0 0 0 m W / c m ²、好ましくは 1 ~ 2 0 0 m W / c m ² である。また、電子線により硬化させる場合には、通常 3 0 0 e V の以下のエネルギーの電子線で硬化させるが、1 ~ 5 M r a d の照射量で瞬時に硬化させることも可能である。

【0229】

本発明のインクを用いて、被記録媒体（基材ともいう）への画像印字を行うが、被記録媒体としては、従来各種の用途で使用されている広汎な合成樹脂を全て用いることができ、具体的には、例えば、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエンテレフタレート等が挙げられ、これらの合成樹脂基材の厚みや形状は何ら限定されない。

【0230】

本発明で用いることのできる基材としては、通常の非コート紙、コート紙等の他に、非吸収性支持体を用いることができるが、その中でも、基材として非吸収性支持体を用いることが好ましい。

【0231】

非吸収性支持体としては、各種非吸収性のプラスチック及びそのフィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、P E T フィルム、O P S フィルム

、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、TACフィルムを挙げることができる。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、PVA、ゴム類等が使用できる。また、金属類や、ガラス類にも適用可能である。これらの記録材料の中でも、特に熱でシュリンク可能な、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルムへ画像を形成する場合に本発明の構成は有効となる。これらの基材は、インクの硬化収縮、硬化反応時の発熱等により、フィルムのカール、変形が生じやすいばかりでなく、インク膜が基材の収縮に追従し難い。

【0232】

これら、各種プラスチックフィルムの表面エネルギーは大きく異なり、記録材料によってインク着弾後のドット径が変わってしまうことが、従来から問題となっていた。本発明の構成では、表面エネルギーの低いOPPフィルム、OPSフィルムや表面エネルギーの比較的大きいPETまでを含むが、基材として、濡れ指数が40～60mN/mであることが好ましい。

【0233】

本発明において、包装の費用や生産コスト等の記録材料のコスト、プリントの作成効率、各種のサイズのプリントに対応できる等の点で、長尺（ウェブ）な記録材料を使用する方が有利である。

【実施例】

【0234】

以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0235】

実施例1

《活性エネルギー線硬化組成物の調製》

下記組成からなる活性エネルギー線硬化組成物101を調製した。

【0236】

トリアリールスルホニウム塩化合物：TAS-1 5質量部
エポキシ化合物：EP-17 95質量部

上記トリアリールスルホニウム塩化合物、エポキシ化合物を表1の化合物に変更して、活性エネルギー線硬化組成物102～126を調製した。

【0237】

表1に記載の化合物の詳細を以下に示す。

【0238】

UVI6990：トリフェニルスルホニウム塩（サイラキュアUVI6990ユニオンカーバイド社製）

セロキサイド3000：脂環式エポキシ（ダイセルUCB社製）

セロキサイド2021P：脂環式エポキシ（ダイセルUCB社製）

得られた活性エネルギー線硬化組成物1mlを157cm²のPETフィルムに塗布し、6.1Lの透明密閉容器に入れ、30℃に加熱した状態で、高圧水銀灯を用いて照射エネルギー10mJ/cm²にて20秒間照射を行なった。次いで、密閉容器内のガスを捕集し、ガスクロマトグラフィーによりベンゼンを定量した。ベンゼンの同定はGC-MSにて行ない、ベンゼンの定量は、一定量のベンゼンをガスクロマトグラフィーにて分析して作成した検量線を用いて行なった。ベンゼンの検出量を密閉容器体積1m²当たりの発生質量（μg）で示した。その結果を表1に示す。

【0239】

また、得られた硬化組成物の粘性の変化も合わせて示す。粘性の変化は、光未照射塗膜と光照射後の塗膜を金属スパチュラで触り、実験者の触感から判定した。「ゲル化」とはゲル状の塗膜が形成したことを示し、「増粘」とは、光未照射塗膜と光照射後の塗膜で明らかに粘性に差があることを示し、「わずかに増粘」とは光未照射塗膜と光照射後の塗膜

で粘性にわずかに差があることを示し、「増粘せず」とは光未照射塗膜と光照射後の塗膜で触感に有意な差が見られなかったことを示す。

【 0 2 4 0 】

【表 1】

活性エネルギー線 硬化組成物 No.	トリアールスルホニウム塩化合物	エポキシ化合物	ベンゼン発生量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	硬化組成物の粘性 の変化	備 考
101	TAS-1	EP-17	検出せず	ゲル化	本発明
102	TAS-4	EP-17	検出せず	ゲル化	本発明
103	TAS-5	EP-17	検出せず	ゲル化	本発明
104	TAS-6	EP-17	検出せず	ゲル化	本発明
105	TAS-10	EP-17	検出せず	ゲル化	本発明
106	TAS-11	EP-17	検出せず	ゲル化	本発明
107	TAS-13	EP-17	検出せず	ゲル化	本発明
108	TAS-15	EP-14	検出せず	ゲル化	本発明
109	TAS-17	EP-14	検出せず	ゲル化	本発明
110	TAS-18	EP-14	検出せず	ゲル化	本発明
111	TAS-26	EP-14	検出せず	ゲル化	本発明
112	TAS-39	EP-14	検出せず	ゲル化	本発明
113	TAS-40	EP-14	検出せず	ゲル化	本発明
114	TAS-47	EP-14	検出せず	ゲル化	本発明
115	TAS-54	EP-14	検出せず	ゲル化	本発明
116	TAS-1	セロキサイド 3000	検出せず	ゲル化	本発明
117	TAS-11	セロキサイド 3000	検出せず	ゲル化	本発明
118	TAS-13	セロキサイド 2021P	検出せず	ゲル化	本発明
119	TAS-18	セロキサイド 2021P	検出せず	ゲル化	本発明
120	UVI-6990	EP-17	61	増粘	比較例
121	UVI-6990	セロキサイド 3000	72	増粘	比較例
122	UVI-6990	セロキサイド 2021P	71	増粘	比較例
123	UVI-6990	EP-14	64	増粘	比較例
124	なし	なし	検出せず	増粘せず	比較例
125	なし	セロキサイド 3000	検出せず	増粘せず	比較例
126	UVI-6990	なし	67	わずかに増粘	比較例

【0241】

表1から明らかなように、本発明に係るトリアリールスルホニウム塩とエポキシ化合物からなる活性エネルギー線硬化組成物に紫外線を照射すると、ベンゼン発生を伴わずに、ゲル化が生じ、重合が進行していることを示している。

【0242】

実施例2

《インクジェット用インクの調製》

(インク201の調製)

下記の組成からなるインク201を調製した。インク201は、光酸発生剤を除く各組成物を、サンドグラインダーを用いて4時間分散した後、光酸発生剤を添加し、 $0.8\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過を行った後、 50°C に加熱しながら減圧脱水を行って調製した。

【0243】

C. I. ピグメントレッド184	3質量部
UVI-6990	5質量部
アロンオキセタンOXT-221	70質量部
セロキサイド3000	30質量部
ソルスパース24000 (Avecia社製)	1質量部

(インク202～238の調製)

顔料、光酸発生剤、エポキシ化合物、オキセタン化合物を下記表2の組成に変更した以外はインク201と同様にして本発明のインク202～238を得た。

【0244】

【表 2】

インク No.	顔料		光開始剤		エポキシ化合物		オキセタン化合物	
	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)
201	P1	3	UVI6990	4	セロキサイド 3000	30	0XT221	70
202	P1	3	UVI6990	4	セロキサイド 3000	20	0XT221	80
203	P0	3	UVI6990	4	セロキサイド 2021P	30	0XT221	70
204	P0	3	UVI6990	4	セロキサイド 2021P	20	0XT221	80
205	P2	3	PI-1	4	セロキサイド 2021P	30	0XT221	70
206	P2	3	PI-1	4	セロキサイド 2021P	20	0XT221	80
207	P0	3	PI-2	4	セロキサイド 2021P	30	0XT221	70
208	P0	3	PI-2	4	セロキサイド 2021P	20	0XT221	80
209	P1	3	TAS-1	4	セロキサイド 3000	30	0XT221	70
210	P1	3	TAS-1	4	セロキサイド 3000	20	0XT221	80
211	P1	3	TAS-4	4	セロキサイド 2021P	30	0XT221	70
212	P1	4	TAS-4	4	セロキサイド 2021P	20	0XT221	80
213	P0	4	TAS-6	4	EP-14	30	0XT221	70
214	P0	4	TAS-6	4	EP-14	20	0XT221	80
215	P2	4	TAS-10	4	EP-17	30	0XT221	70
216	P2	4	TAS-10	4	EP-17	20	0XT221	80
217	P1	4	TAS-11	4	EP-17	30	0XT221	70
218	P1	4	TAS-11	4	EP-17	20	0XT221	80
219	P2	4	TAS-13	4	EP-14	30	0XT221	70
220	P2	4	TAS-13	4	EP-14	20	0XT221	80
221	P1	4	TAS-15	4	EP-14	30	0XT221	70
222	P1	4	TAS-15	4	EP-14	20	0XT221	80
223	P2	4	TAS-18	4	EP-17	30	0XT221	70
224	P2	4	TAS-18	4	EP-17	20	0XT221	80
225	P0	4	TAS-26	4	EP-17	30	0XT221	70
226	P0	4	TAS-26	4	EP-17	20	0XT221	80
227	P1	4	TAS-39	4	EP-14	30	0XT221	70
228	P1	4	TAS-39	4	EP-14	20	0XT221	80
229	P1	4	TAS-40	4	EP-14	30	0XT221	70
230	P1	4	TAS-40	4	EP-14	20	0XT221	80
231	P2	4	TAS-47	4	EP-14	30	0XT221	70
232	P2	4	TAS-47	4	EP-14	20	0XT221	80
233	P1	4	TAS-54	4	EP-17	30	0XT221	70
234	P1	4	TAS-54	4	EP-17	20	0XT221	80
235	P0	4	TAS-1	4	EP-17	30	0XT221	70
236	P0	4	TAS-1	4	EP-17	20	0XT221	80
237	P0	4	TAS-4	4	EP-17	30	0XT221	70
238	P0	4	TAS-4	4	EP-17	20	0XT221	80

【0245】

表 2 に記載の化合物の詳細を以下に示す。

【0246】

〈顔料〉

P0 : C. I. ピグメントレッド 184

P 1：粗製銅フタロシアニン（東洋インク製造社製「銅フタロシアニン」）の 2 5 0 部、塩化ナトリウムの 2 5 0 0 部及びポリエチレングリコール（東京化成社製「ポリエチレングリコール 3 0 0」）の 1 6 0 部を、スチレン製 4. 5 5 L（1 ガロン）のニーダー（井上製作所社製）に仕込み、3 時間混練した。次に、この混合物を 2. 5 リットルの温水に投入し、約 8 0 ℃ に加熱しながらハイスピードミキサーで約 1 時間攪拌しスラリー状とした後、濾過、水洗を 5 回繰り返して塩化ナトリウム及び溶剤を除き、次いでスプレードライをして乾燥して顔料 P 1 を得た。

【 0 2 4 7 】

P 2：キナクリドン系赤顔料（C i b a G e i g y 社製「シンカシアマゼンタ R T - 3 5 5 - D」）の 2 5 0 部、塩化ナトリウムの 2 5 0 0 部及び「ポリエチレングリコール 3 0 0」の 1 6 0 部を、スチレン製 4. 5 5 L（1 ガロン）ニーダーに仕込み、P 1 と同様にして顔料 P 2 を得た。

【 0 2 4 8 】

〈エポキシ化合物〉

セロキサイド 3 0 0 0：脂環式エポキシ（ダイセル U C B 社製）

セロキサイド 2 0 2 1 P：脂環式エポキシ（ダイセル U C B 社製）

〈光酸発生剤〉

U V I 6 9 9 0：トリフェニルスルホニウム塩（サイラキュア U V I 6 9 9 0 ユニオンカーバイド社製）

P I - 1：トリフェニルスルホニウム塩（ドイツ特許第 2 0 6 1 2 8 0 号 2 頁中記載化合物）

P I - 2：トリフェニルスルホニウム塩（米国特許第 4 4 0 7 7 5 9 号表 III 中記載化合物）

〈オキセタン化合物〉

O X T - 2 2 1：ジ〔1 - エチル（3 - オキセタニル）〕メチルエーテル（東亜合成社製）

《インクジェット画像記録及び評価》

上記調製した各インクを用いて、下記の方法に従って画像記録及び得られた画像の評価を行った。

【 0 2 4 9 】

〔画像評価 A〕

（画像記録）

得られた各インクを、液滴サイズ 7 p l が得られるピエゾタイプのインクジェットノズル（ノズルピッチ 3 6 0 d p i、本発明でいう d p i とは 2. 5 4 c m 当たりのドット数を表す）を、ノズル部分を 5 0 ℃ に加熱制御し、コロナ処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルムを基材として用いて出射し、マゼンタベタ画像と 6 ポイント M S 明朝体文字を印字した。光源は、3 0 8 n m に主ピークを持つ蛍光管を用い、光源直下、基材面の照度が 1 0 m W / c m² の条件で、着弾後 0. 3 秒後に露光を開始し、0. 8 秒後に露光を終了させた。なお、露光エネルギーは 5 m J / c m² であった。この画像印字を低湿環境（2 5 ℃、2 0 % R H）及び高湿環境（2 5 ℃、8 0 % R H）にて行った。

【 0 2 5 0 】

（画像の評価）

以上のようにして得られた各画像について、下記の評価を行った。

【 0 2 5 1 】

〈インク硬化性の評価〉

各環境下で形成した印字画像について、下記の基準に則りインク硬化性の評価を行った。

【 0 2 5 2 】

○：露光終了直後に触っても画像はタツキネスがない

△：露光終了直後に触ると画像はタツキネスが若干あるが、1 分後にはタツキネスがな

くなる

×：露光終了1分後でもタッキネスが残る

〈基材接着性の評価〉

各環境下で形成したベタ画像上に、幅25mmのセロテープ（R）を貼り付けて強く圧着した後、90度の剥離角度で素早く剥離し、隔離後の画像の状態を目視観察し、下記の基準に則り基材接着性の評価を行った。

【0253】

○：テープ剥離でも画像は剥がれない

△：テープ剥離で画像が一部剥がれる

×：テープ剥離で画像が全て剥がれる

〈画像滲み耐性の評価〉

各環境下で形成した6ポイントMS明朝体文字をルーペで観察し、隣り合うドットの状態を観察し、下記の基準に則り画像滲み耐性の評価を行った。

【0254】

○：2ドット間の滲みがほとんどない

△：2ドット間の滲みが僅かに見られる

×：ドットが大きく滲む

以上により得られた結果を表3、4に示す。

【0255】

【表 3】

インク No.	印字環境 (%RH)	インク硬化性	基材密着性	画像滲み耐性	備 考
201	20	○	○	○	比較例
201	80	○	○	△	比較例
202	20	○	○	○	比較例
202	80	△	△	△	比較例
203	20	○	○	○	比較例
203	80	△	○	△	比較例
204	20	○	○	○	比較例
204	80	△	△	△	比較例
205	20	○	○	○	比較例
205	80	△	○	○	比較例
206	20	○	○	○	比較例
206	80	△	○	○	比較例
207	20	○	○	○	比較例
207	80	△	○	○	比較例
208	20	○	○	○	比較例
208	80	△	○	○	比較例
209	20	○	○	○	本発明
209	80	○	○	○	本発明
210	20	○	○	○	本発明
210	80	○	○	○	本発明
211	20	○	○	○	本発明
211	80	○	○	○	本発明
212	20	○	○	○	本発明
212	80	○	○	○	本発明
213	20	○	○	○	本発明
213	80	○	○	○	本発明
214	20	○	○	○	本発明
214	80	○	○	○	本発明
215	20	○	○	○	本発明
215	80	○	○	○	本発明
216	20	○	○	○	本発明
216	80	○	○	○	本発明
217	20	○	○	○	本発明
217	80	○	○	○	本発明
218	20	○	○	○	本発明
218	80	○	○	○	本発明
219	20	○	○	○	本発明
219	80	○	○	○	本発明

【 0 2 5 6 】

【表 4】

インク No.	印字環境 (%RH)	インク硬化性	基材密着性	画像滲み耐性	備 考
220	20	○	○	○	本発明
220	80	○	○	○	本発明
221	20	○	○	○	本発明
221	80	○	○	○	本発明
222	20	○	○	○	本発明
222	80	○	○	○	本発明
223	20	○	○	○	本発明
223	80	○	○	○	本発明
224	20	○	○	○	本発明
224	80	○	○	○	本発明
225	20	○	○	○	本発明
225	80	○	○	○	本発明
226	20	○	○	○	本発明
226	80	○	○	○	本発明
227	20	○	○	○	本発明
227	80	○	○	○	本発明
228	20	○	○	○	本発明
228	80	○	○	○	本発明
229	20	○	○	○	本発明
229	80	○	○	○	本発明
230	20	○	○	○	本発明
230	80	○	○	○	本発明
231	20	○	○	○	本発明
231	80	○	○	○	本発明
232	20	○	○	○	本発明
232	80	○	○	○	本発明
233	20	○	○	○	本発明
233	80	○	○	○	本発明
234	20	○	○	○	本発明
234	80	○	○	○	本発明
235	20	○	○	○	本発明
235	80	○	○	○	本発明
236	20	○	○	○	本発明
236	80	○	○	○	本発明
237	20	○	○	○	本発明
237	80	○	○	○	本発明
238	20	○	○	○	本発明
238	80	○	○	○	本発明

【0257】

〔画像評価B〕

上記画像評価Aにおいて、インクを印字した後の露光照射開始時間を0.4秒に、また露光照射終了時間を0.9秒後に変更した以外は、同様にして、画像記録及び評価を行っ

た。露光時間、露光エネルギーは画像評価Aと同じくそれぞれ0.5秒間、5mJ/cm²であった。得られた結果を表5、6に示す。

【0258】

【表5】

インク No.	印字環境 (%RH)	インク硬化性	基材密着性	画像滲み耐性	備 考
201	20	△	△	△	比較例
201	80	△	△	×	比較例
202	20	△	△	△	比較例
202	80	△	△	×	比較例
203	20	△	△	△	比較例
203	80	△	△	×	比較例
204	20	△	△	△	比較例
204	80	×	×	×	比較例
205	20	△	△	△	比較例
205	80	×	△	×	比較例
206	20	△	△	△	比較例
206	80	×	△	×	比較例
207	20	△	△	△	比較例
207	80	×	△	×	比較例
208	20	△	△	△	比較例
208	80	×	×	×	比較例
209	20	○	○	○	本発明
209	80	△	○	△	本発明
210	20	○	○	○	本発明
210	80	○	△	△	本発明
211	20	○	○	○	本発明
211	80	○	△	○	本発明
212	20	○	○	○	本発明
212	80	○	○	△	本発明
213	20	○	○	○	本発明
213	80	○	○	○	本発明
214	20	○	○	○	本発明
214	80	○	○	○	本発明
215	20	○	○	○	本発明
215	80	○	○	○	本発明
216	20	○	○	○	本発明
216	80	○	○	○	本発明
217	20	○	○	○	本発明
217	80	○	○	○	本発明
218	20	○	○	○	本発明
218	80	○	○	○	本発明
219	20	○	○	○	本発明
219	80	○	○	○	本発明

【0259】

【表 6】

インク No.	印字環境 (%RH)	インク硬化性	基材密着性	画像滲み耐性	備 考
220	20	○	○	○	本発明
220	80	○	○	○	本発明
221	20	○	○	○	本発明
221	80	○	○	○	本発明
222	20	○	○	○	本発明
222	80	○	○	○	本発明
223	20	○	○	○	本発明
223	80	○	○	○	本発明
224	20	○	○	○	本発明
224	80	○	○	○	本発明
225	20	○	○	△	本発明
225	80	△	○	△	本発明
226	20	○	○	○	本発明
226	80	○	○	○	本発明
227	20	○	○	○	本発明
227	80	○	△	○	本発明
228	20	○	○	○	本発明
228	80	○	△	○	本発明
229	20	○	○	○	本発明
229	80	○	△	○	本発明
230	20	○	○	○	本発明
230	80	○	○	△	本発明
231	20	○	○	○	本発明
231	80	○	○	△	本発明
232	20	○	○	○	本発明
232	80	○	○	△	本発明
233	20	○	○	○	本発明
233	80	○	△	○	本発明
234	20	○	○	○	本発明
234	80	○	△	○	本発明
235	20	○	○	○	本発明
235	80	○	○	○	本発明
236	20	○	○	○	本発明
236	80	○	○	○	本発明
237	20	○	○	○	本発明
237	80	○	○	○	本発明
238	20	○	○	○	本発明
238	80	○	○	○	本発明

【0260】

表 3 ～ 6 から明らかなように、本発明の活性エネルギー線硬化組成物を含有するインクは、比較例に対し、高湿環境下やさまざまな露光環境でも優れたインク硬化性、基材密着性に優れ、滲みのない高品位の画像を得られることが分かる。

【書類名】 要約書

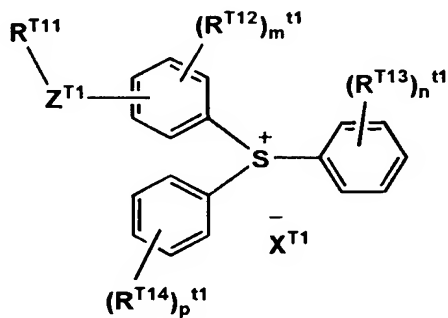
【要約】

【課題】 ベンゼン等の有害物質の発生のない活性エネルギー線硬化組成物と、これを用いた低照度の光源でも環境湿度の影響を受けずにインク硬化性、基材密着性に優れ、滲みのない高品位、高画質な画像が得られるインクジェット用インク及びこのインクジェット用インクを用いた画像形成方法を提供する。

【解決手段】 エポキシ化合物及び下記一般式（T-1）で表されるトリアリールスルホニウム塩化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化組成物。

【化 1】

一般式(T-1)



（式中、 R^{T11} 、 R^{T12} はアルキル基または芳香族基を表し、 Z^{T1} は酸素原子または硫黄原子を表し、 R^{T13} 、 R^{T14} は各々アルキル基、芳香族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、 m^{t1} は0～4の整数を表し、 n^{t1} 及び p^{t1} は各々1～5の整数を表し、 X^{T1} は対アニオンを表す。）

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 5 4 7 4 2
受付番号	5 0 3 0 1 7 1 0 7 8 9
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 1 0 月 1 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 1 5 年 1 0 月 1 5 日



特願 2 0 0 3 - 3 5 4 7 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 3 0 0 0 4 2 0]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 1 0 月 1 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名	コニカミノルタエムジー株式会社